

SÉRIE A, n° 4317
N° D'ORDRE : 5168

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis ROBERT

1^{re} THÈSE. — "Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption
à l'interface solide- liquide."

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
"Propriétés catalytiques des carbonés."

Soutenues le 27 novembre 1964 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE

Président.

CHAMPETIER

BRUSSET

} *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 4317
N° D'ORDRE : 5168

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis ROBERT

1^{re} THESE. — "Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption
à l'interface solide- liquide."

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
"Propriétés catalytiques des carbones."

Soutenues le 27 novembre 1964 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE

Président.

CHAMPETIER

BRUSSET

} *Examineurs.*

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- P R O F E S S E U R S -

Doyen ... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure	CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	CUVILLIER	T Micropaléontologie
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	JUNG	T Géologie
PREVOST	T Chimie organique	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
WYART	T Minérale & Cristal.	WIEMANN	T Chimie Organ. & struc.
TEISSIER	T Zoologie	JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)	VASSY	T Physique de l'Atmosph.
AUGER	T Physique quantique et relativité	DESTOUCHES	T Théorie Physiques
MONNIER	T Physiologie générale	AMIEL	T Chimie générale
PIVETEAU	T Paléontologie	HOCART	T Minérale et Cristallo.
ROCARD	T Physique (ENS)	J.P. MATHIEU	T Physique Optique
CARTAN	T Mathématiques (ENS)	COUTEAUX	T Cytologie
LAFFITTE	T Chimie générale	MAY	T Zoologie (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
COULOMB	T Physique du globe	FELDMANN	T Biologie végét. marine
Melle COUSIN	T Biol. animale (SPCN)	GUINIER	T Physique des Solides (Ors.)
CHRETIEN	T Chimie minérale	JOST	T Physiologie comparée
DRACH	T Zoologie	FORTET	T Calcul des Probabilités et Phys. Mathémat.
KASTLER	T Physique (ENS)	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
EPHRUSSI	T Génétique	CHOUARD	T Physiologie végétale
RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)	BRELOT	T Calcul diff. & Intégr.
LUCAS R.	T Recherches Physiques	NORMANT	T Synthèse organique
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	BENARD	T Chimie minérale
ARNULF	T Optique appliquée	BUVAT	T Botanique (ENS)
MORAND	T Physique Enseignement	DUGUE	T Statistiques Mathém.
SOLEILLET	T Physique (PCB)	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides	ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.
PETIT	T Biologie Maritime	MARECHAL	T Optique théor. & Appli.
QUENEY	T Météor. & Dynamique atmosphérique	KIRRMANN	T Théories chimiques
GALLIEN	T Embryologie	CHADEFAUD	T Botanique
EICHHORN	T Botanique	Melle LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
Melle CAUCHOIS	T Chimie Physique	DEVILLIERS	T Anatomie & Hist. Compar.
THELLIER	T Physique du globe	EHRESMANN	T Topologie Algébrique
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)	FRANCON	T Physique (SPCN)
GRIVET	T Radioélectricité (Ors.)	GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.
PONCIN	T Mécanique générale	GODEMENT	T Mathématiques (MGP)
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	PISOT	T Tech. Math. de la Phys.
QUELET	T Chimie organique	ROCH	T Géologie
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	SCHATZMANN	T Astrophysique
		TERMIER	T Géologie générale
		ZAMANSKY	T Mathématiques générales

ENNUIER	T Physique (MGP)	ALLARD	T Chimie Physique
IZET	T Génétique (Orsay)	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
OUTHIER	T Géologie appliquée		
me TONNELAT	T Physique théorique	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
IXMIER	T Mathématiques (MPC)		
OUCHAY	T Chimie générale	Mme ALBE-	
IGRAIN	T Electrotechnique gén.	FESSARD	T Psycho-physiol.
BRUSSET	T Chimie systématique	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
L. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	M. JULIA	T Etudes des Moléculaires complexes
me CHAIX	T Chimie biologique	LENDER	T Biol. Animale (SPCN) (Orsay)
me HUREL-PY	T Biologie Végét. (PCB)	MAGAT	T Physico-chimie des radioéléments
TAUX	T Chimie (MPC)	Melle QUINTIN	T Electrochimie
BRUN	T Mécanique théorique des fluides	MONOD	T Chimie du métabolisme
EDERER	T Chimie biolog. (Orsay)	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
me DUBREIL	T Mathématiques (Agré.)	DE POSSEL	T Analyse numérique
me LELONG	T Mathématiques II (ENS)	CHARLOT	T Chimie analytique
ELLAIR	T Géologie (SPCN)	LEMEE	T Ecologie Vég. (Orsay)
OTTE	T Physique électricité	GUERIN	T Chimie (MPC) (Orsay)
UBOIS J.E.	T Chimie organique	CHATELET M.	T Chimie (PCB)
AMOTTE	T Zoologie (ENS)	JEAN	T Physique nucl. (Orsay)
ICHEL. A.	T Chimie minérale (Orsay)	MATTLER	T Physique (SPCN)
LMER	T Energétique générale	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
OUAULT	T Electricité (Orsay)	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
AUTHIER	T Mécanique appliquée	BOUSSIÈRES	T Radiochimie
ARCHIEWITZ	T Chimie Physique	Mme COUTURE	T Thermo. & Méca. Physique
ROSSEL	T Physique atomique	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
USER	T Physiologie comparée	FRANC	T Biologie animale (PCB)
AMUS	T Physiologie Vég. (Ors.)	SCHNELL	Botanique tropicale
ASTAING	T Physique II Thermo (Ors.)	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
CURIEN	T Minérale & cristallo.	ACHER	T Chimie Biologique
COYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)	BAUDOIN	Biologie animale (PCB)
COIROT	T Evolution des Etres Org.	BEAUMONT	Biologie animale (SPCN)
PANNETIER	T Chimie générale	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
POSSOMPES	T Zoologie	BOURREAU	T Botanique
PULLMANN	T Chimie quantique	CURIE D.	Physique (MGP)
TEILLAC	T Physique Nucl. & Radio- activité (Orsay)	DURAND-DELGA	T Géologie
TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Ors.)	FREON	T Chimie organique (Orsay)
VILLE	T Econométrie	HELLER	T Physiologie végétale
VILLEMART	T Chimie (PCB)	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
ODE	T Chimie (Orsay)	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
REYMANN	T Recherches Physiques	MAGNAN	T Physique (SPCN)
UINOCHET	T Biol. Vég. (SPCN) (Ors.)	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théor. & à la phys. nucléaire
OLLET	T Chimie minérale		
Melle JOSIEN	T Chimie (SPCN)	Melle FOURCROY	Biologie végétale (SPCN)
CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes	Mme CHOQUET-	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
		BRUHAT	
ARNOULT	T Electronique (Orsay)	Melle VEIL	T Physiologie générale
CHAPELLE	T Physique I (Orsay)	LWOFF	T Microbiologie
DELANGE	T Mathématiques I (Ors.)	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & Expérimentale
PENT	T Mathém. Gén. (Orsay)	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
ERMAIN	T Mécanique théor. des fluides	BROCHARD	T Physique (PCB) (Orsay)
LUCAS G.	T Géologie	CABANNES	T Mécanique générale

.../...

LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay)	LE CORRE	T Electricité
MAZET	T Méca. générale (Orsay)	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
CAIRE	Géographie phys. et Géologie Dynamique	GOURDIN	Phys. Théor. des Hautes- Energies (Orsay)
COMOLET	T Mécanique des fluides	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
CORABOEUF	T Physiol. animale (Ors.)	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
DELLOUE	Physique de l'exosphère	ECHALIER	Biologie animale (PCB)
GORENFLOT	Botanique II (Orsay)	BARRAUD	Physiologie cellulaire
HOUILLO	Biologie animale (PCB)	LIORÉ	Physiologie végét. (Orsay)
JULLIEN J.	Chimie (SPCN) (Orsay)	DARS	Géologie struc. & Géol. appliquée
MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
OLIVIER	Antropologie	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
NOZERAN	T Botanique II (Orsay)	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T Phys. (ENS) (Orsay)	ARNOUS	T Physique théorique
CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
KAHANE	T Mathématiques (Orsay)	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
SAMUEL	T Mathématiques (ENS féminines)	GAUDEMAR	Chimie Propéd.
KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)	PÉREZ Y	Phys. Exp. des hautes énergies (Orsay)
THIRY	T Mécanique céleste	JORBA	T Chimie (Agrég. Orsay)
ABELES	Physique (SPCN)	DAVID	T Mécanique théorique
AMAT	T Physique (PCB)	BROUSSE	T Astronomie
AUBOIN	T Géologie	ROSH	
Mme BENOIT- GUEUTAL	T Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay)		
BOUGIS	Biologie marine (Ville- Franche s/Mer)		
BRUHAT	T Mathématiques (MPC)		
BRUNN	T Géologie historique (Ors.)		
CHABBAL	T Physique (MGP) (Orsay)		
DEHEUVELS	T Mathématiques Propé.		
D'ESPAGNAT	T Physique théor. (Orsay)		
FURON	T Géologie (SPCN)		
Mme GANS	T Génétique		
GENEVES	Biologie végétale (PCB)		
GUILBERT	Physique (CUS Orléans)		
HUPE	T Pétrographie		
HOLLANDE	T Biologie générale		
LIONS	T Analyse numérique		
MAITTE	T Chimie (PCB)		
MEYER	Physique propédeutique		
NICOLAS	Géologie appliquée		
PANIGEL	Biologie générale		
RAVIER	Pétrographie		
ROSEAU	T Méca. théor. des fluides		
ROUBINE	T Electronique		
SILBER	T Chimie (PCB)		
UEBERSFELD	T Electronique		
YVON	T Théories Physiques		
HERVE	T Mathématiques		
NERON	T Mathématiques (MPC) (Orsay)		
Mme PECKER- WIMEL	T Astrophysique		
BALKANSKY	Physique (MPC)		

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULLAIN



A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A MES ENFANTS

AVANT-PROPOS

Le travail qui va être exposé n'a pu être réalisé que grâce à l'aide que m'a apporté le Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France et tout particulièrement son Directeur Général Scientifique, Monsieur le Professeur M. LETORT dont les conseils et les encouragements m'ont été très précieux. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur BRUSSET a bien voulu se charger de la direction de ce travail. Je le remercie infiniment d'avoir été pour moi un guide sûr, patient et efficace.

Je sais particulièrement gré à Monsieur le Professeur CALVET de m'avoir initié aux délicates manipulations de microcalorimétrie.

Je remercie également le Professeur LAFFITTE de la bienveillante attention avec laquelle il a suivi le développement de cette étude et d'avoir accepté de présider le Jury, ainsi que Monsieur le Professeur CHAMPETIER qui a bien voulu en être membre.

Enfin que tous les collaborateurs du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France qui m'ont assisté dans mes recherches, particulièrement Monsieur CHICHE, et ceux du Laboratoire de Chimie Systématique de la Faculté des Sciences de Paris trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

INTRODUCTION

Il est connu depuis très longtemps que lors de la mise en contact d'un mélange de liquides avec un solide qui est insoluble dans le mélange et qui ne réagit pas chimiquement avec le mélange, on observe deux phénomènes immédiats :

- 1 - une modification de la composition du mélange
- 2 - un dégagement de chaleur, appelé effet Pouillet, puis chaleur d'immersion.

Le premier de ces phénomènes présente une importance pratique considérable :

- fractionnement et analyse par chromatographie en phase liquide,
- décoloration, désodorisation et d'une manière générale purification de mélanges, comme huiles de pétroles, eaux polluées, produits bruts de réactions d'oxydation,
- fixation des colorants, lubrification.

Le second de ces phénomènes présente un intérêt qui est resté spéculatif.

Lorsque nous avons entrepris notre étude, on pouvait considérer qu'il existait trois groupes de chercheurs dans ce domaine des propriétés des interfaces solide/liquide.

Un premier groupe s'intéressait particulièrement aux études sur la chromatographie en phase liquide. Ces études avaient amené aux notions d'adsorbabilité, d'affinité d'adsorption, de pouvoir d'élution, d'adsorption sélective ou préférentielle, notions utilisées selon les auteurs pour caractériser les différences de comportement des composés liquides vis-à-vis des solides adsorbants. Bien que basée sur des définitions et des modes d'appréciation très divers, l'adsorbabilité avait pu faire l'objet de quelques règles qualitatives qui ont été résumées par Cassidy dans son ouvrage paru en 1951, "Adsorption and Chromatography".

.../...

Citons par exemple les règles suivantes :

- plus une substance est polaire, plus son adsorption est importante sur une surface polaire
- moins une substance est polaire, plus son adsorption est importante sur une surface non polaire
- l'importance de l'adsorption varie d'une manière régulière dans une série d'homologues.

On a cherché à établir des corrélations entre l'adsorbabilité et diverses propriétés du liquide (tension superficielle, moment polaire, constante diélectrique, polarisabilité, etc...). Mais c'est justement la chaleur d'immersion qui paraissait le meilleur guide pour apprécier l'adsorbabilité, d'après les résultats de Trappe en 1940 montrant le parallélisme entre l'adsorbabilité de divers liquides sur l'alumine, adsorbabilité définie selon le pouvoir d'élution, et les chaleurs d'immersion d'une alumine établies par Gurwitsch en 1923.

Un second groupe de chercheurs avait développé des techniques perfectionnées pour mesurer les chaleurs d'immersion de solide de surface spécifique bien connue dans divers liquides et en déduire la chaleur d'immersion par unité de surface. Ces études, menées en particulier avec des noirs de carbone, des gels de silice et des oxydes de titane et d'aluminium, étaient orientées vers la thermodynamique de l'adsorption, en vue de comparer les chaleurs d'adsorption en phase gazeuse à ces chaleurs d'immersion.

Enfin, le troisième groupe de chercheurs étudiait les isothermes d'adsorption, apparente ou réelle, de mélanges de deux liquides complètement ou partiellement miscibles ou de solutions d'un solide dans un solvant. C'est dans le cas de deux liquides complètement miscibles qu'étaient proposées les équations les plus élaborées des isothermes d'adsorption en phase liquide. Cependant toutes ces équations faisaient intervenir des termes d'énergie d'adsorption qui n'étaient reliés de façon explicite ni aux énergies d'adsorption en phase vapeur, ni aux chaleurs d'immersion.

.../...

Il nous a alors semblé intéressant de chercher à relier l'adsorbabilité des liquides, après avoir examiné et comparé les diverses définitions de cette propriété, à la chaleur d'immersion pour ces mêmes liquides sur les mêmes solides, puis d'étudier comment la chaleur d'immersion pouvait être reliée à l'énergie d'adsorption telle qu'on peut soit la déduire des mesures de chaleur d'adsorption en phase gazeuse, soit la calculer à partir de la structure de la molécule et de celle du solide par les énergies d'interaction de London, et enfin de chercher à calculer les isothermes d'adsorption en phase liquide à partir des propriétés thermodynamiques des solutions et des interfaces solide/liquide.

Notre travail, limité aux cas des hydrocarbures sur les noirs de carbone et les gels de silice, est donc présenté en trois parties, de la manière suivante :

- | | |
|------------------|---|
| Première partie | - Le classement des liquides organiques par adsorbabilité sur les gels de silice et les noirs de carbone. |
| Deuxième partie | - Chaleur d'immersion et adsorbabilité |
| Troisième partie | - Chaleur d'immersion et chaleur d'adsorption |
| | Chapitre 1 : théorie de la relation entre la chaleur d'immersion et la chaleur d'adsorption en phase gazeuse. |
| | Chapitre 2 : Calcul des énergies d'adsorption |
| Quatrième partie | - Adsorption sélective et énergie libre d'immersion. |

PREMIERE PARTIE

1. LE CLASSEMENT DES LIQUIDES ORGANIQUES PAR ADSORBABILITE

SUR LES GELS DE SILICE ET LES NOIRS DE CARBONE

1.1 - Chromatographie et adsorbabilité

Le facteur essentiel qui intervient dans la chromatographie en phase liquide est la différence d'aptitude que possèdent les constituants du mélange à s'adsorber sur l'adsorbant. On désigne généralement cette aptitude par l'expression d'affinité d'adsorption ou par le terme d'adsorbabilité (1-1, 1-4)

La notion d'adsorbabilité est généralement confuse. La chromatographie ayant été appliquée à son origine à des substances mises en solution dans un solvant, c'est souvent la quantité adsorbée à partir d'un solvant qui est retenue pour définir l'adsorbabilité d'un composé ou d'une série de composés vis-à-vis d'un adsorbant.

Un autre critère pour définir l'adsorbabilité de divers composés est l'examen du comportement du mélange de ces composés dans l'opération chromatographique elle-même (1-5, 1-10)

Nous nous sommes proposés dans cette première partie de notre travail de choisir une définition de l'adsorbabilité, d'établir alors un classement d'un certain nombre de composés - particulièrement des hydrocarbures - par adsorbabilité vis-à-vis des noirs de carbone et des gels de silice, puis de comparer ces classements à ceux que nous avons obtenus par d'autres méthodes d'appréciation de l'adsorbabilité.

.../...

1.2 - Recherches sur le classement de divers composés organiques par adsorbabilité

Pour savoir lequel de deux composés, comme le benzène et l'heptane normal par exemple, est le plus adsorbable vis-à-vis d'un adsorbant comme le gel de silice, il nous a paru que le plus simple consistait à étudier le comportement de leur mélange quand on le met en contact avec le gel de silice.

C'est ainsi que nous avons défini ⁽¹⁻¹¹⁾ l'adsorbabilité des composés organiques, par le simple examen du comportement qualitatif de mélanges binaires mis au contact du solide adsorbant. Ceci amène en principe à comparer deux à deux tous les composés que l'on veut étudier. Nous appellerons cette méthode, la méthode de contact. Nous en comparerons les résultats à ceux que l'on peut déduire des méthodes chromatographiques que nous désignerons sous le nom de méthodes de percolation.

1.21. - Etude de l'adsorbabilité par la méthode de contact

* Il s'agit d'étudier le comportement de mélanges A + B, A et B étant des composés que nous avons choisis miscibles en toutes proportions à la température de l'expérience, soit généralement à 20° C, en présence du solide adsorbant.

On met une quantité de moles donnée de mélange en contact avec une masse donnée de solide. Appelons X_A^0 la fraction molaire initiale du composé A dans le mélange et X_A sa fraction molaire après le contact avec le solide. En portant $X_A^0 - X_A$ en fonction de X_A , on obtient une courbe qui est isotherme d'adsorption apparente.

Nous avons retrouvé les deux types d'isothermes (figure 1.1) déjà connus :

- les isothermes 1 et 3, dites isothermes en U
- les isothermes du type 2, dites isothermes en S.

.../...

Nous donnons à titre d'exemple, les isothermes 1, 2 et 3 que nous avons établies sur un gel de silice.

L'isotherme 1 (mélange n-heptane-benzène sur le gel de silice) montre une adsorption préférentielle de A (le benzène) dans tout le domaine de concentration, tandis que l'isotherme 3 (méthanol-benzène) indique au contraire une adsorption préférentielle de B (le méthanol) pour toutes les concentrations.

Entre ces deux extrêmes, on peut observer l'isotherme en S (éthanol-benzène) qui coupe l'axe des X_A au point I que nous appellerons point d'isoadsorbabilité.

1.21.1. - L'adsorbabilité relative - définition

A l'aide des expériences que nous avons faites sur divers mélanges, il apparaît possible de classer les composés organiques selon leur aptitude à être sélectivement adsorbés par un solide donné, c'est-à-dire selon ce que nous appellerons leur "adsorbabilité relative", désignée dorénavant par le symbole AR.

Nous dirons que le composé A possède une plus grande AR que le composé B, si les isothermes d'adsorption apparente présentent les cas suivants :

- 1) isotherme du type 1 (A préférentiellement adsorbé dans toute la gamme de concentration) ;
- 2) isotherme en S, si la fraction molaire de A au point d'isoadsorbabilité, $X_A(I)$, est supérieure à 0,5 (le domaine de concentration où A est préférentiellement adsorbé est plus grand que celui de B).

A partir de la définition que nous avons adoptée pour l'adsorbabilité relative, nous avons établi des classements pour divers composés organiques vis-à-vis de gels de silice et de noirs de carbone, en les étudiant par

.../...

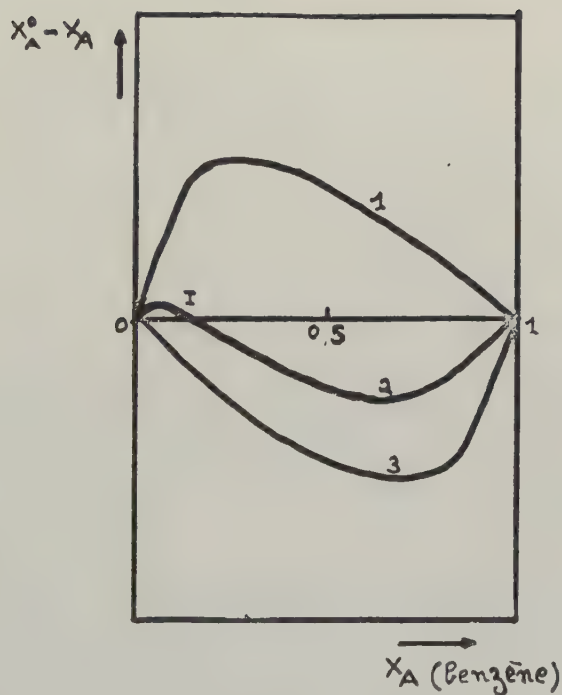
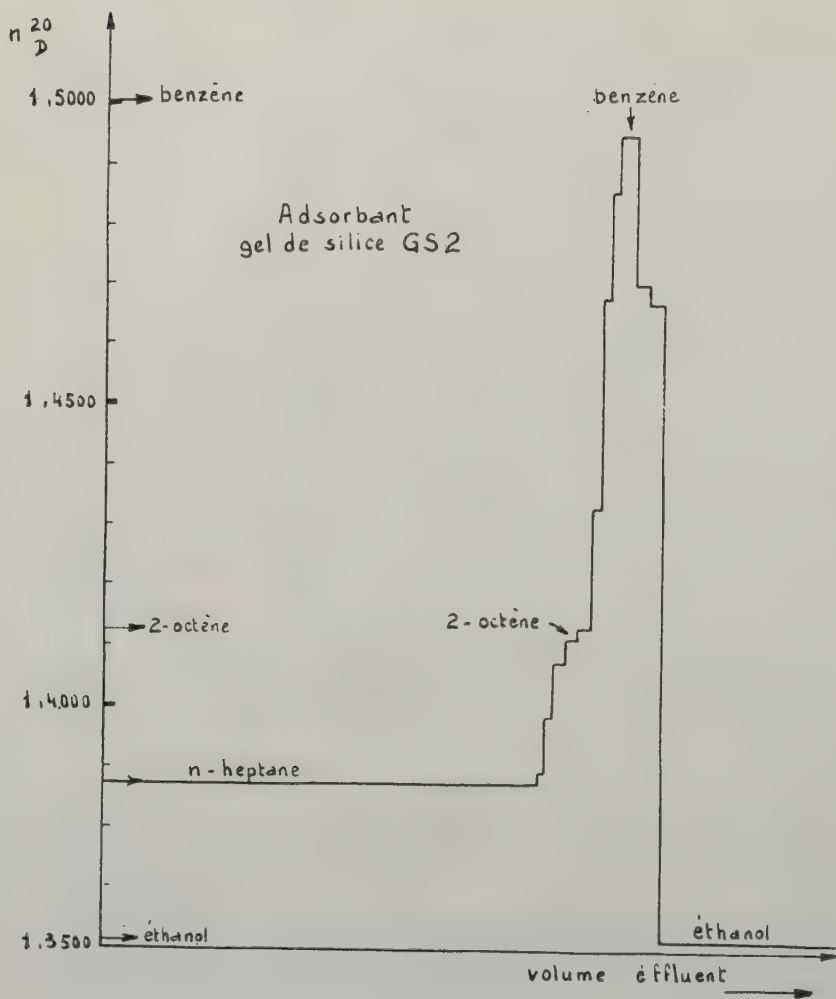


Fig. 1.1

Types d'isothermes d'adsorption apparente en mélange binaire.

Adsorbant : gel de silice
 courbe 1 : n-heptane - benzène
 courbe 2 : n-butanol - benzène
 courbe 3 : méthanol - benzène



Melange n - heptane, 2 - octène, benzène, déplacé par l'éthanol

Fig - 1.2

couple. En associant différemment ces composés, nous avons vérifié que ces classements étaient univoques pour les solides examinés et pour les composés organiques utilisés.

1.21.2. - Méthodes expérimentales utilisées

Pour comparer deux composés organiques du point de vue de leurs AR, il est évident qu'il n'est pas nécessaire de tracer les isothermes d'adsorption apparente sur toute la gamme de concentration. Nous avons simplement préparé des mélanges binaires équimoléculaires, mélanges qui sont mis ensuite en contact avec le solide étudié. Il suffit alors de savoir dans quel sens varie la fraction molaire d'un des deux composés.

Dans une série de tubes à essai, on introduit environ un à deux grammes du solide adsorbant pulvérisé, après un traitement de désorption qui est décrit plus loin. On ajoute dans chaque tube le mélange binaire liquide à étudier jusqu'à ce que l'on ait environ 5 mm de liquide au-dessus du lit de l'adsorbant.

Après un délai de 24 heures, on prélève avec une fine pipette le liquide surnageant la poudre sédimentée et on le soumet à toute méthode d'analyse adéquate. D'une manière générale, nous avons utilisé l'indice de réfraction. Cependant, dans les cas où les indices de réfraction des deux composants du mélange étaient trop voisins, nous avons utilisé la spectrométrie infra-rouge, la chromatographie en phase vapeur ou des méthodes chimiques. On reste toutefois évidemment limité aux cas où la variation de composition du mélange binaire n'est trop faible pour devenir inférieure à la précision des méthodes d'analyse.

1.21.3. - Produits utilisés

Les solides que nous avons utilisés avaient les caractéristiques suivantes :

.../...

- Gel de silice :

GS1 : gel Saint-Gobain "micro 80-150"	(surface spécifique 690 m ² /g)
GS2 : gel saint-Gobain "macro 80-150"	(surface spécifique 395 m ² /g)
GS3 : gel Davison n° 950 08	(surface spécifique 670 m ² /g)
GS4 : gel Davison n° 923	(surface spécifique 470 m ² /g)
GS5 : gel Davison n° 912	(surface spécifique 820 m ² /g)

- Noirs de carbone :

NC1 : Spheron 6 de la Sté Cabot	(surface spécifique 115 m ² /g)
NC2 : Graphon de la Société Cabot	(surface spécifique 85 m ² /g)
NC3 : Vulcan 3 de la Société Cabot	(surface spécifique 71 m ² /g)

Les surfaces spécifiques ont été déterminées selon la méthode classique d'adsorption d'azote à -196° C en utilisant le calcul B.N.T.

Les liquides que nous avons étudiés provenaient de la Société Philips Co en ce qui concerne les hydrocarbures et correspondaient aux qualités, "pure grade" ou "research grade".

1.21.4 - Résultats expérimentaux sur les gels de silice

Avant l'immersion, les gels de silice ont été traités pendant quelques heures à l'étuve à 120°C.

Nous n'avons pas trouvé de différence de classement avec les divers gels de silice que nous avons utilisés. Nous avons examiné 12 composés organiques et nous avons obtenu le classement suivant :

TABLERAU I.I

Ar Croissante ↑	n-butylamine	acétone
	éthanol	acétaldéhyde
	n-butanol	éthanol
	benzène	éthylmercaptopan
	tétraline	benzène
	butylbenzène	α -méthylnaphtalène
	n-heptane	n-heptane
		n-hexadecane

1.21.5 - Résultats expérimentaux sur les noirs de carbone

Nous n'avons pu faire que de rares déterminations en utilisant les noirs de carbone parce que les variations de concentration des mélanges binaires provoquées par la mise en contact du mélange avec les noirs de carbone sont toujours très faibles. Ceci peut être dû à diverses causes : nécessité d'utiliser une plus forte quantité de liquide à cause du volume de sédimentation qui reste important, surfaces spécifiques des noirs utilisés moins élevées que celles des gels de silice, faibles différences d'adsorbabilité entre les composés étudiés.

Les résultats de ces quelques déterminations sont indiquées dans le tableau 1.II

TABLEAU 1.II

	Sphéron 6 et Vulcan 3	Graphon
AR croissante ↑	α -méthyl-naphtalène	n-hexadécane, α -méthyl-naphtalène
	tétraline	benzène
	benzène	n-tétradécane
	n-hexadécane	n-hexane
	n-tétradécane	
	n-hexane	

Le noir de carbone Graphon se comporte un peu différemment des deux autres noirs par le fait que la paraffine normale en C_{16} , le n-hexadécane, possède sur ce noir une AR supérieure à celle du benzène et équivalente à celle du α -méthyl-naphtalène.

1.22 - Etude de l'adsorbabilité par les méthodes de percolation

Dans les techniques de chromatographie, on fractionne les composants d'un mélange liquide en lui faisant traverser, dans diverses conditions, un lit de solide pulvérisé. Ce fractionnement des mélanges est expliqué en admettant une adsorbabilité différente de chacun des composants vis-à-vis du solide.

.../...

Nous avons voulu voir si les adsorbabilités que l'on pouvait déduire par ces méthodes de percolation correspondaient à celles que nous avons obtenues à partir de la méthode de contact, de manière à savoir si l'on pouvait utiliser ces méthodes pour déterminer les adsorbabilités relatives.

Rappelons que les techniques de chromatographie se décomposent en trois techniques principales : l'analyse frontale, l'analyse par déplacement et l'analyse par élution.

1.22.1 - Emploi de l'analyse frontale

Nous avons utilisé la méthode par simple écoulement par gravité, aidé dans certains cas par une surpression d'azote, avec des colonnes de 1 à 1,5 mètre de longueur.

Le liquide effluent goutte à goutte au bas de la colonne est recueilli dans des tubes à essai avec les précautions d'usage pour éviter les évaporations pour les composés organiques légers. Nous avons analysé le liquide effluent par diverses méthodes (indice de réfraction, spectrométrie infrarouge, chromatographie phase vapeur).

Tous les essais de recoupement que nous avons faits entre la méthode de contact et la méthode d'analyse frontale sur mélanges binaires ont montré les mêmes classements d'adsorbabilité relative.

L'examen de nouveaux mélanges binaires nous a permis d'introduire d'autres composés chimiques dans ce classement par AR. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1.III. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de modification de ces classements pour les divers gels de silice que nous avons utilisés. Nous n'avons pas trouvé non plus de nouvelles différences de comportement du noir Graphon par rapport aux autres noirs.

.../...

TABLEAU I.III

Classement d'adsorbabilité par analyse frontale

<u>Gels de silice</u> (GS1, GS2, GS3 et GS4)			
éthanol			
benzène	n-butylamine		cyclopentane
toluène	acétone	méthylcyclohexane	cyclohexane
éthylbenzène	alcool isopropylique	n-heptane	n-heptane
α -méthylnaphtalène			
tétraline			
<u>Noirs de carbone</u> (sphéron 6 et Graphon)			
	benzène	éthylbenzène	benzène
cyclopentane	n-heptane	p-xylène	n-heptane
cyclohexane	2,3 diméthylpentane	benzène	cyclohexane

1.22.2 - Emploi de l'analyse par déplacement

Nous avons utilisé les mêmes colonnes que pour l'étude précédente par analyse frontale et dans les mêmes conditions de préparation et d'emploi. Nous avons examiné des mélanges binaires équimoléculaires, des mélanges ternaires et des mélanges plus complexes. Nous avons utilisé l'alcool éthylique comme liquide de déplacement.

Tous les essais de recoupement que nous avons faits avec les méthodes par contact et par analyse frontale ont montré que la méthode d'analyse par déplacement fournissait les mêmes classements d'adsorbabilité relative.

.../...

Ce résultat est important parce qu'il permet d'utiliser d'assez nombreux résultats d'analyse par chromatographie de déplacement qui ont été publiés dans la littérature.

Les expériences que nous avons faites par cette méthode ne nous ont pas apporté de renseignements nouveaux pour nos classements, sauf en ce qui concerne la série n-heptane, 2-octène et benzène qui montre que l'adsorbabilité relative de l'oléfine 2-octène se trouve entre celle de l'heptane et celle du benzène sur le gel de silice (fig. 1.2)

1.22.3 - Emploi de l'analyse par élution

Nous avons opéré avec un mélange de 2-octène et le benzène sur gel de silice, en utilisant du pentane comme agent d'élution. Le premier composant du mélange que nous avons recueilli fut le 2-octène. Nous avons alors arrêté l'opération : comme dans la méthode d'analyse par déplacement, le 2-octène montrait bien, par la méthode d'élution, une AR plus faible que celle du benzène sur gel de silice.

Nous n'avons pas cherché à étendre cette expérimentation de chromatographie d'élution à d'autres couples de composés. Cependant nous pouvons affirmer l'identité des classements par AR obtenus par cette méthode avec les classements obtenus par les autres méthodes, en nous basant sur des résultats expérimentaux de fractionnement par élution que divers auteurs ont effectués, comme les résultats de Lerosen⁽¹⁻⁷⁾ sur le gel de silice.

1.23 - Classements par adsorbabilité relative

Le classement des composés organiques par adsorbabilité relative, telle que nous l'avons définie par la méthode de contact, correspond, nous venons de le montrer, à ceux que nous avons pu établir à partir des diverses méthodes chromatographiques de séparation : analyse frontale, analyse par déplacement et analyse par élution.

.../...

Cette concordance des classements offre le grand intérêt de permettre d'utiliser les résultats expérimentaux sérieux que l'on peut trouver dans la littérature à propos des méthodes chromatographiques d'analyse. Ces résultats expérimentaux que nous avons retenus à partir des travaux de divers auteurs (1-5, 1-6, 1-7) nous ont permis de compléter les classements que nous avons nous-mêmes établis sur le gel de silice. En ce qui concerne les carbones, nous n'avons trouvé aucun travail sur les noirs de carbone dans la littérature. Par contre, des chromatographies de quelques hydrocarbures ont été faites sur le charbon actif (1-5). Le classement que nous en avons déduit recoupe bien celui que nous avons établi pour les noirs de carbone.

Pour les divers gels de silice que nous avons utilisés, nous n'avons pas noté de différence dans le classement. Il en est de même pour les deux noirs de carbone Sphéron 6 et Vulcan 3. Une légère différence a été notée pour l'hexadécane normal sur le Graphon : cet hydrocarbure possède une adsorbabilité plus élevée sur ce noir que sur les deux autres noirs.

Nous avons établi ainsi les classements indiqués dans les tableaux I.IV et I.V en ne tenant pas compte, dans le cas des noirs de carbone, du cas particulier du noir graphon. En plus des composés que nous avons étudiés, nous avons porté quelques composés dont nous avons déduit le classement à partir des résultats de séparations chromatographiques faites par divers auteurs. Ces composés sont marqués d'un astérisque.

.../...

TABLEAU I.IV

Classement par adsorbabilité relative sur les gels de silice

AR croissante	↑	n-butylamine
		acide benzoïque**
		acétone
		acétaldéhyde
		éthanol
		phenol**
		aniline
		nitrométhane**
		éthylaniline**
		nitrobenzène
	-----	benzene
		2-octène
		toluène
		éthylbenzène
		α -méthylnaphtalène
		tétraline
		butylbenzène
		cyclopentane
		n-hexane*
		méthylcyclohexane
		cyclohexane
		n-heptane
		2,2,4-triméthylpentane
		n-hexadécane

* composé dont le classement a été déduit des résultats de (1-5)

** - id. - (1-7)

.../...

TABLEAU I.V

Classement par adsorbabilité relative sur les noirs de carbone

AR croissante	↑
	α -méthylnaphtalène
	tétraline
	éthylbenzène
	paraxylène
	benzène
	n-hexadécane
	n-tétradécane
	n-heptane
	n-hexane
	cyclohexane

1.24 - CONCLUSIONS

En première approximation, nous pouvons dire que sur le gel de silice, l'AR des composés d'une série d'homologue du type $R-(CH_2)_n-CH_3$ où R est un radical organique, diminue quand le poids moléculaire augmente, c'est-à-dire quand l'importance de la chaîne alcoyle augmente, alors que l'on observe l'inverse sur le noir de carbone.

Ces classements partiels que nous avons établis et les quelques règles que nous avons pu en déduire posant maintenant le problème de la recherche des facteurs qui les conditionnent. C'est le problème qui fait l'objet de la deuxième partie de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1.1 - "Chromatographic Adsorption Analysis", par H. STRAIN, Interscience, New York (1943)
- 1.2 - "Progrès récent de la chromatographie", par E. LEDERER, Hermann, Paris (1949)
- 1.3 - "Chromatographic Analysis" - Discussion Faraday Soc., n° 7 (1949)
- 1.4 - "Adsorption and Chromatography", par H.G. CASSIDY, Technique of Organic Chemistry, vol. V, Interscience, New York, (1951)
- 1.5 - HIRSCHLER A.M. et ALON S. - Ind. Eng. Chem. 39, 1585 (1947)
- 1.6 - FAIR B.J., GABORIAULT A.L. et ROSSINI F.D. - Ind. Eng. Chem. 39, 1072, (1947)
- 1.7 - LEROSH A.L. et MAY A. - Anal. Chem. 20, 1090, (1948), 23, 730, (1951) et 23, 732, (1951)
- 1.8 - TRAPPE W. - Biochem. Z., 305, (1940)
- 1.9 - SHIT W. - Anal. Chim. Acta 2, 1358, (1941)
- 1.10- KIPLING J.J. et WRIGHT E.H.M. - Trans. Faraday Soc., 55, 1185, (1959)
- 1.11- ROBERT L. - Compte Rendu Ac. Sciences, 233, 742, (1951)

DEUXIEME PARTIE

2. CHALEUR D'IMMERSION ET ADSORBABILITE

2.1. - Adsorbabilité et propriétés physiques

De nombreuses tentatives ont été faites pour relier l'adsorbabilité des composés organiques en phase liquide avec leurs diverses propriétés, comme la tension superficielle ou interfaciale avec l'eau, la solubilité dans les solvants, la pression interne, la constante diélectrique, etc...

Les relations qui ont pu être ainsi trouvées dans certains cas laissent beaucoup à désirer^(2-1, 2-5)

En 1923 Gurwitsch⁽²⁻⁶⁾ met l'accent sur le fait que la force d'attraction physico-chimique entre les molécules du liquide et le solide, qui règle le degré d'adsorption, peut être mesurée par la chaleur de mouillage du solide par le liquide. Ceci est confirmé en 1925 et 1926 par quelques auteurs^(2-7, 2-8)

Bartell et Fu en 1929⁽²⁻⁹⁾ attirent l'attention sur le fait que ce ne doit pas être la chaleur de mouillage, mais l'énergie libre de mouillage qu'il faut prendre en considération dans l'étude de l'adsorption des mélanges de liquides.

Le phénomène de dégagement de chaleur qui se produit lors de l'immersion d'un solide dans un liquide est connu depuis longtemps. Rappelons les travaux en France de Pouillet en 1822⁽²⁻¹¹⁾ qui a donné son nom à ce phénomène : l'effet Pouillet, et de Gaudechon en 1913⁽²⁻¹²⁾

.../...

2.2. - Mesure des chaleurs d'immersion sur gels de silice et noirs de carbone

Quand on utilise la chromatographie pour séparer les constituants d'un mélange liquide, on remarque facilement un dégagement de chaleur qui accompagne l'imbibition du solide adsorbant par le mélange liquide quand il pénètre dans la colonne de chromatographie. Ce phénomène de dégagement de chaleur est évidemment le fruit de l'interaction adsorbant-adsorbant et correspond à la chaleur d'immersion du solide.

Nous appellerons H_i° la chaleur d'immersion par gramme de solide. En appelant a° la surface spécifique du solide, on a :

$$H_i^\circ = a^\circ h_i^\circ \quad (2-1)$$

expression où a° est la surface spécifique du solide et h_i° la chaleur d'immersion par unité de surface du solide. Nous exprimerons h_i° en erg/cm^2

2.21. - Appareillage et méthodes de mesures

De nombreux calorimètres pour la mesure des chaleurs d'immersion ont été décrits. Laporte (2-13) en a donné une revue dans sa thèse en 1950.

Nous avons utilisé le microcalorimètre de Calvet. La description complète et les différents modes d'utilisation du microcalorimètre de Calvet se trouvent dans l'ouvrage de Calvet et Prat (2-15)

Les dégagements de chaleur d'immersion que nous voulions mesurer sont relativement grands, de l'ordre de quelques dixièmes de calorie à quelques calories, et ils sont dégagés en un temps assez court. Dans ces conditions, les mesures de chaleur sont très faciles à opérer avec une bonne précision. On enregistre une courbe appelée thermogramme. La quantité de chaleur dégagée dans le calorimètre est proportionnelle à la surface délimitée par la courbe enregistrée et la droite de base correspondant au zéro de l'enregistrement.

.../...

Pour déterminer la chaleur d'immersion d'une poudre dans un liquide, nous avons utilisé le montage suivant (figure 2.1). Dans le tube-laboratoire en verre, nous introduisons 10 cm^3 du liquide à étudier ; nous ajoutons une petite quantité du solide directement dans le liquide pour piéger éventuellement des impuretés accidentelles ; on introduit alors l'ampoule contenant un poids connu du solide sous vide.

Nous avons utilisé une ampoule un tube de verre de 5 mm de diamètre extérieur, soufflé à une extrémité en forme d'ampoule cylindrique de 10 mm de diamètre environ sur une longueur allant de 10 à 25 mm et terminé par une pointe en V très fragile, obtenue par étirement. Cette ampoule est scellée au plus près, sous vide et après le traitement thermique du solide. Au-dessus de la soudure, nous avons conservé une longueur d'une dizaine de centimètres de tube de verre. L'ampoule est maintenue dans le tube-laboratoire, au sein du liquide, par frottement doux du tube à travers le bouchon fermant l'extrémité du tube-laboratoire. Ce bouchon est suffisamment long pour permettre de l'engager dans le tube de verre d'introduction, T, qui permet d'introduire le tube-laboratoire dans la cellule-laboratoire au sein du calorimètre. On dispose axialement dans ce tube d'introduction, une canne de verre pouvant librement coulisser à travers un bouchon disposé à la partie supérieure du tube d'introduction et qui est guidée dans le tube d'introduction par des tampons de coton hydrophile qui jouent de plus le rôle de frein à d'éventuelles évaporations du liquide se trouvant dans le tube-laboratoire. On donne à l'extrémité inférieure de ce tube de verre la forme d'un petit piston en écrasant la tige, de manière à ne pas manquer de rencontrer le sommet de l'ampoule quand on fera coulisser depuis l'extérieur du calorimètre la canne vers le bas.

Quand on a introduit tout cet ensemble dans le calorimètre, il faut attendre de une à trois heures le retour à l'équilibre thermique du système, ce que l'on constate par le retour au zéro de l'enregistreur. A ce moment-là, le tube-laboratoire, le liquide d'immersion, l'ampoule et le solide sont à la même température que l'enceinte externe du microcalorimètre. On peut alors casser l'ampoule en appuyant légèrement sur la canne de verre.

.../...

Quelques secondes après la rupture, le thermogramme commence à se développer. On relève alors la canne de manière à éviter qu'elle reste au contact du sommet de l'ampoule, afin de réduire les pertes thermiques de la cellule-laboratoire en dehors du flux thermique à travers les piles thermo-électriques.

Une étude systématique nous a montré qu'en dehors de l'erreur d'étalonnage sur q_i , l'erreur sur h_i° doit être de l'ordre de 3/100 à 4/100. L'écart de h_i° mesuré à la valeur absolue de h_i° - compte tenu de l'erreur d'étalonnage - peut atteindre 5/100 à 6/100.

2.22. - Résultats des mesures avec le microcalorimètre

2.22.1 - Mesures sur les gels de silice

Nous avons opéré une série de mesures avec divers hydrocarbures sur le gel de silice GS 4 et le gel GS 5 dont le traitement de déshydratation fut toujours identique : 150° C sous 10⁻² mm de Hg pendant 3 heures. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.I

TABEAU 2.I

	h_i° erg/cm ²	
	Gel de silice	
	GS 4	GS 5
Benzène	94,5 erg/cm ²	95 erg/cm ²
α -méthylnaphtalène	90	-
n-heptane	52	48
n-hexadécane	50	48
cyclopentane	46	-
cyclohexane	42	-

.../...

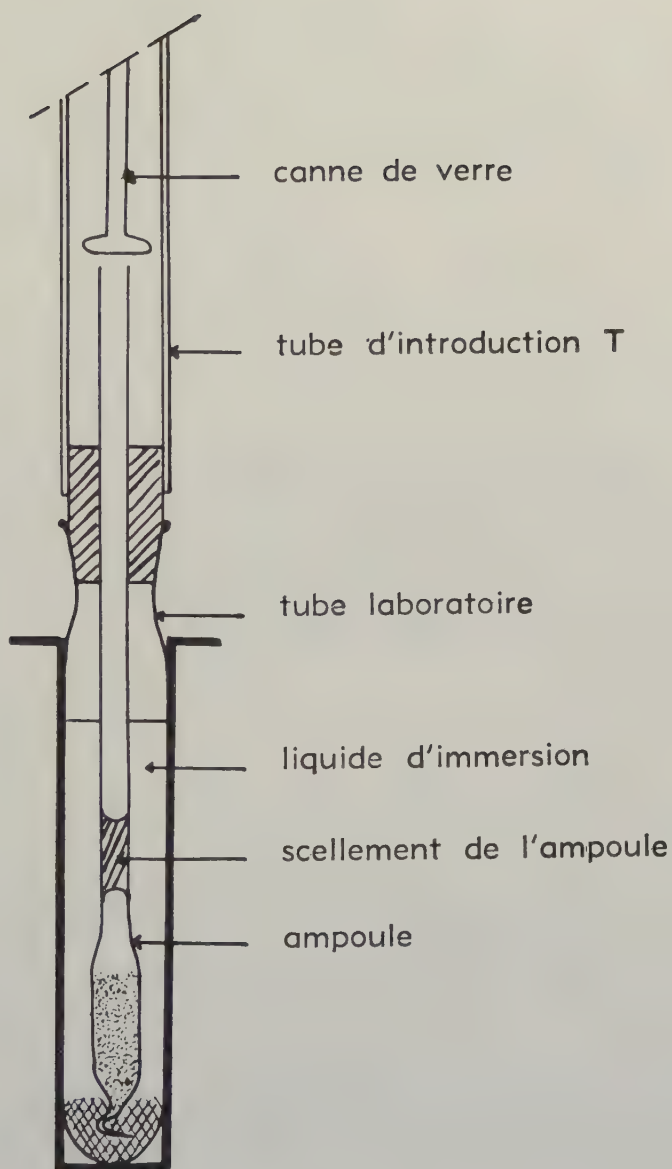


Fig. 2.1 - Ampoule de mesure

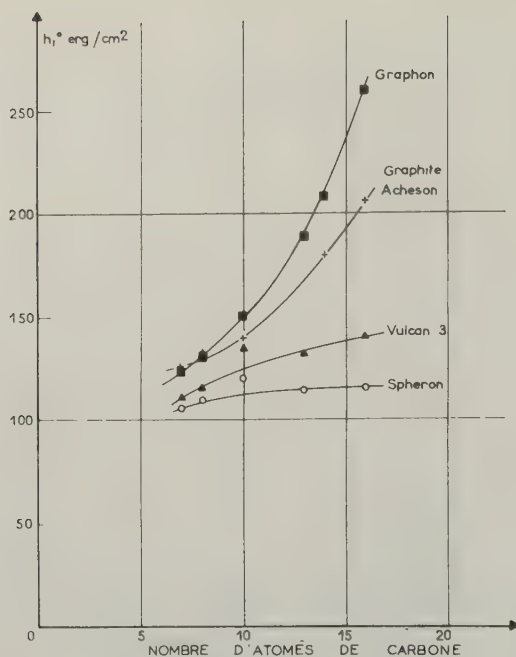


Fig. 2.2 — Chaleur d'immersion de noirs de carbone dans les paraffines normales.

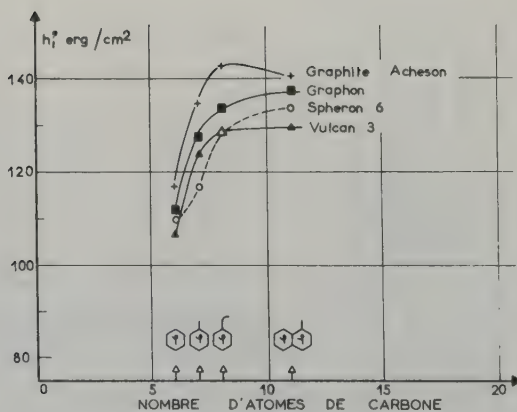


Fig. 2.3 — Chaleur d'immersion de noirs de carbone dans des hydrocarbures aromatiques.

2.22.2. - Mesures sur les noirs de carbone

Nous avons adopté pour le dégazage des noirs dans l'ampoule les mêmes conditions que pour le gel de silice. Comme nous avons rapidement trouvé que le Graphon ne se comportait pas de la même manière que les deux autres noirs vis-à-vis des paraffines normales, nous avons étudié à fin de comparaison une poudre de graphite de la Société Colloïds Co, dont la surface spécifique était de $108 \text{ m}^2/\text{g}$.

TABEAU 2.II

Hydrocarbures	h_i en erg/cm^2			
	Spheron 6	Vulcan 3	Graphon	Acheson
paraffines :				
nC_7	106	111	123	125
nC_8	110	113	130	132
nC_{10}	120	135	150	139
nC_{13}	114	131	188	-
nC_{14}	-	-	208	180
nC_{16}	115	140	260	206
benzène	110	107	112	117
toluène	117	124	128	135
éthylbenzène	129	129	134	143
α -méthylnaphtalène	134	130	138	141
cyclopentane	-	-	92	92
cyclohexane	-	-	107	-

Les résultats que nous avons obtenus pour ces quatre carbones immergés dans divers hydrocarbures sont rassemblés dans le tableau 2.II. Nous les avons aussi reportés sous forme de courbes dans les figures 2.2 et 2.3.

.../...

On remarquera l'exaltation importante de h_i^0 pour les paraffines normales à longue chaîne dans le cas du noir Graphon, 260 ergs/cm² par exemple pour le n-hexadécane. Un même phénomène d'exaltation a lieu aussi pour le graphite Acheson, bien qu'à un degré un peu moindre.

2.23. - Conclusions

Si on compare les valeurs des chaleurs d'immersion aux classements par adsorbabilité relative que nous avons établis plus haut, on se rend compte que la chaleur d'immersion h_i^0 n'est pas une propriété physique qui permet de chiffrer en toute rigueur ce qu'on appelle l'affinité d'adsorption en phase liquide des hydrocarbures sur ces solides (cf. 1.1. Cette affinité d'adsorption, ou adsorbabilité doit dépendre, comme le remarquaient Bartell et Fu⁽²⁻⁹⁾ en 1929, plus sûrement de l'énergie libre d'immersion. Cependant, comme nous avons trouvé qu'il existait des corrélations certaines entre l'adsorbabilité relative et la chaleur d'immersion pour l'ensemble des hydrocarbures d'une même famille et comme il est visible que la chaleur d'immersion doit être reliée à la chaleur d'adsorption en phase vapeur, propriété qui a fait l'objet d'importantes études, en particulier sous l'angle de l'influence de la structure des molécules, nous avons tenté d'approfondir plus avant les relations qui pouvaient exister entre la chaleur d'immersion et la structure des molécules dans le cas du gel de silice et celui du noir de carbone. Nous nous sommes attachés plus particulièrement au cas des paraffines normales, composés pour lesquels nous avons montré que la chaleur d'immersion croissait avec la longueur de la chaîne pour les noirs de carbone, alors que l'inverse avait lieu pour le gel de silice, inversion bien en accord, répétons-le avec celle que nous avons observée pour le classement par adsorbabilité relative.

De plus, le phénomène d'exaltation de la chaleur d'immersion du graphite et des noirs graphitisés dans les paraffines normales à longue chaîne méritait de chercher à l'expliquer, d'autant plus que cette exaltation de h_i^0 pour le Graphon dans le n-hexadécane est en accord avec la différence de comportement d'adsorbabilité de cette paraffine sur ce noir de carbone.

B I B L I O G R A P H I E

- 2.1 - TRAUBE J. - Ann., 265, 27, 1891
- 2.2 - DUCLAUX M. - Ann. Chimie-Physique, (5), 13, 76, 1878
- 2.3 - CASSIDY H.G. - J. Am. Chem. Soc., 62, 3073, 1940
- 2.4 - TRAPPE W. - Biochem. Z., 305, 150, 1940
- 2.5 - JACQUES J. et MATHIEU J.P. - Comptes rendus Ac. Sciences, 221, 293, 1945
- 2.6 - GURWITSCH L. - Kolloid Z., p. 80, 1923
- 2.7 - BERL E. et WACHENDORFF E. - Kolloid. Z., 36, Zsigmondy Festschrift, 36, 1925
- 2.8 - GRIMM H.G., RAUDENBUSCH W. et WOLFF H.J. - Phys. Chem., 30, 617, 1926
- 2.9 - BARTELL F.E. et FU Y.J. - Phys. Chem. 33, 1758, 1929
- 2.10- BARTELL F.E. et OSTERHOF H.J. - Ind. Eng. Chem. 19, 1277, 1927
- 2.11- PHUILLET - Ann. Chimie Physique, 20, 141, 1822
- 2.12- GAUDECHON H. - Comptes rendus Ac. Sciences, 157, 209, 1913
- 2.13- LAPORTE F. - Ann. de Phys., 5, Janv-Février, 1950
- 2.14- BARTELL F.E. et SUGGIT R. - J. Phys. Chem. 58, 36, 1954
- 2.15- CALVET E. et PRAT H. - Microcalorimétrie - Masson, Paris 1956

TROISIEME PARTIE

3 - CHALEUR D'IMMERSION ET CHALEUR D'ADSORPTION

CHAPITRE 3.1.

Théorie de la relation entre la chaleur d'immersion et la chaleur d'adsorption en phase gazeuse.

3.11 - Revue des travaux antérieurs

Nous n'avons trouvé aucun travail concernant les relations pouvant exister en h_1° et les diverses expressions des chaleurs d'adsorption en phase gazeuse. Nous avons donc dû développer une théorie pour résoudre ce problème.

3.12 - Rappel sur les relations entre l'énergie potentielle d'interaction molécule-solide et la chaleur d'adsorption

Il existe entre les atomes d'une molécule et les atomes du solide adsorbant des forces d'interaction qui sont des forces d'attraction et des forces de répulsion. Quand une molécule isolée vient d'une distance théoriquement infinie jusqu'à sa position d'équilibre sur le solide, l'énergie potentielle de la molécule diminue de φ_a , valeur qui, nous le verrons, dans le chapitre 3.2 de ce travail, peut être théoriquement calculée. φ_a représente l'énergie potentielle d'adsorption de la molécule.

Comme φ_a n'implique que l'adsorption d'une molécule isolée, il faut examiner la relation entre φ_a (supposé ramené à une mole) et q_{st}° , la chaleur différentielle d'adsorption expérimentale de toutes premières

.../...

molécules adsorbées. Rappelons que q_{st} est la chaleur d'adsorption ⁽³⁻¹⁾, chaleur qui varie avec θ , degré de recouvrement de la surface du solide ⁽³⁻²⁾.

Une analyse très sérieuse de la relation entre φ_a et q_{st}° a été faite dernièrement par Ross et Olivier ⁽³⁻³⁾ qui l'ont appliquée aux chaleurs d'adsorption des gaz rares sur le graphite.

Pour une molécule monoatomique, dont l'adsorption n'est pas localisée, on a :

$$q_{st}^\circ = -\varphi_a - \frac{1}{2} RT. \quad (3-1)$$

Hill ⁽³⁻⁴⁾ a examiné le cas d'une molécule diatomique symétrique, pour lequel on a :

$$q_{st}^\circ = -\varphi_a - RT \quad (3-2)$$

Pour les molécules plus complexes, comme des paraffines, les calculs n'ont pas été faits ⁽³⁻⁵⁾. Nous admettrons que pour une adsorption non localisée, la molécule perd une translation, perd 2 rotations (sur 3) qui se transforment en deux vibrations de rocking et que les vibrations internes de la molécule ne sont pas affectées par l'adsorption. Dans ces conditions nous aurions :

$$q_{st}^\circ = -\varphi_a - \frac{3}{2} RT \quad (3-3)$$

Ainsi d'une manière générale, la chaleur d'adsorption différentielle expérimentale q_{st}° doit rester inférieure à la diminution du potentiel d'adsorption $-\varphi_a$. L'écart, pour une température de mesure de l'ordre de 300° K, doit être compris entre 300 et 900 calories/mole selon la complexité de la molécule.

.../...

3.13 - Une théorie de la relation entre h_i° et γ_a

L'immersion de 1 cm^2 de surface d'un solide dans un liquide entraîne une chaleur d'immersion que l'on peut écrire :

$$h_i^\circ = h_S - h_{SL} \quad (3-4)$$

h_S et h_{SL} représentant respectivement l'enthalpie de surface du solide et l'enthalpie de l'interface solide-liquide.

Supposons que l'on développe 1 cm^2 de surface du liquide d'immersion de manière que les molécules de la couche superficielle se trouvent dans le même état d'organisation et d'agitation que lorsqu'elles seront dans le film interfacial en contact avec le solide immergé. Nous symboliserons ce liquide par L'. Ce liquide L' possèdera une enthalpie superficielle $h_{L'}$. Rappelons que l'enthalpie superficielle du liquide normal, h_L est liée à sa tension superficielle γ_L par la relation classique :

$$h_L = \gamma_L - T \frac{d\gamma_L}{dT} \quad (3-5)$$

Si on met en contact cette surface de 1 cm^2 du liquide L' avec la surface de 1 cm^2 du solide, on recueillera une quantité de chaleur donnée par :

$$h_A = h_{L'} + h_S - h_{SL} = h_{L'} + h_i^\circ \quad (3-6)$$

Cette quantité de chaleur h_A représente la seule variation d'énergie potentielle des molécules contenues dans un cm^2 de la couche superficielle du liquide L' quand elles viennent au contact du solide.

Pour pouvoir lier h_A à γ_a il faut connaître divers facteurs :

- 1) le nombre de molécules de la couche superficielle du liquide L' qui participent à une variation d'énergie potentielle notable ;

.../...

- 2) la relation entre la variation d'énergie potentielle d'une de ces molécules et la valeur φ_a admise pour l'adsorption d'une molécule isolée en phase vapeur.

Enfin pour pouvoir lier h_1^0 et φ_a , nous devons estimer la valeur de h_L .

3.13.1 - Relation entre h_a et φ_a

Nous avons admis les hypothèses suivantes :

- 1) l'adsorption à l'interface liquide-solide est pratiquement limitée à un film unimoléculaire de molécules adsorbées ;
- 2) les molécules adsorbées dans le film unimoléculaire à l'interface solide-liquide présentent une aire d'encombrement superficiel égale à celle qui a lieu au moment de la complétion du film unimoléculaire d'adsorption en phase vapeur ;
- 3) l'orientation des molécules dans le film unimoléculaire adsorbé à l'interface solide-liquide est la même que celle qui a lieu dans l'adsorption d'une molécule isolée ;
- 4) la distance d'équilibre d'adsorption des molécules dans le film unimoléculaire adsorbé à l'interface solide-liquide est la même que celle qui a lieu dans l'adsorption d'une molécule isolée.

A partir de ces quatres hypothèses, nous avons trouvé que nous pouvons écrire la relation suivante :

$$h_a = - \varphi_a \nu_m$$

ν_m représente le nombre de moles par cm^2 de film unimoléculaire, donné par la relation :

$$\nu_m = \frac{10^{16}}{N \sigma}$$

.../...

où N est le nombre d'Avogadro et σ l'aire d'encombrement superficiel d'une molécule exprimée en $\text{\AA}^2$, telle qu'elle peut être déduite des isothermes d'adsorption en phase vapeur en utilisant par exemple la méthode B.E.T. de détermination du volume adsorbé au moment de la formation de la couche unimoléculaire.

On obtient alors la relation :

$$- \varphi_a \nu_m = h_{L'} + h_1^0 \quad (3-9)$$

Il nous reste maintenant à tenter d'explicitier $h_{L'}$, en fonction des propriétés des liquides.

3.13.2 - Relation entre $h_{L'}$ et h_L

Rappelons que $h_{L'}$ représente l'enthalpie superficielle du liquide L' , liquide qui diffère du liquide normal L par l'organisation et l'agitation des molécules se trouvant à l'interface liquide-vapeur, cette organisation et cette agitation devant être les mêmes que celles qui existent dans le film interfacial solide-liquide.

D'après ce que nous avons admis dans le paragraphe précédent, les molécules dans le film interfacial solide-liquide se trouvent dans le même état que dans le film unimoléculaire d'adsorption solide-vapeur, c'est-à-dire qu'elles sont organisées avec un tassement amenant une aire d'encombrement superficiel σ . Ce tassement est plus serré que celui qui existe à la surface du liquide libre, ce qui doit entraîner des valeurs de $h_{L'}$ plus petites que les valeurs de h_L .

En étudiant les théories sur l'état des couches superficielles des liquides en relation avec les théories moléculaires de l'état liquide^(3-6, 3.12) nous avons pu trouver les résultats suivants :

.../...

1) pour les liquides à molécules sphériques et sans dissymétrie chimique, on a la relation :

$$h_{L'} = 0,7 h_L \quad (3-10)$$

si l'aire d'encombrement superficiel σ dans le film d'adsorption était égale à $1,09 (V/N)^{2/3}$.

2) pour les paraffines normales, on a pratiquement $h_{L'} = h_L$ si σ est égale aux valeurs données par la relation :

$$\sigma = 6,29 n + 15,63 \text{ \AA}^2 \quad (3-11)$$

où n est le nombre d'atomes de carbone de la molécule.

3) pour le benzène et ses homologues supérieures, ainsi que pour le α -méthyl-naphtalène, on a pratiquement $h_{L'} = h_L$.

Pour le cyclohexane et le cyclopentane que nous n'avons pas pu analyser de façon aussi précise, nous admettrons en première approche que pour ces molécules on a encore $h_{L'} = h_L$.

Ainsi donc pour les molécules que nous avons étudiées, notre relation fondamentale (3-20) reliant φ_a à h_i° s'écrit :

$$- \varphi_a \nu_m = h_L + h_i^\circ \quad (3-12)$$

3.14 - Calculs de φ_a à partir des chaleurs d'immersion

Il nous est maintenant possible de calculer les valeurs de φ_a à partir de la relation (3-12) en utilisant les valeurs expérimentales de h_i° que nous avons établies et indiquées dans la deuxième partie de ce travail. En introduisant σ à la place de ν_m , l'expression s'écrit :

$$- \varphi_a = 1,44 \sigma (h_L + h_i^\circ) \text{ cal/mole} \quad (3-13)$$

.../...

3.14.1 - Cas des noirs de carbone

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.I les résultats des calculs de φ_a pour les divers noirs de carbone, ainsi que quelques valeurs expérimentales de q_{st}° .

En ce qui concerne les paraffines normales, nous avons retenu les valeurs de $\bar{U}^-$ données par la relation (3-11) pour le Sphéron 6 et le Vulcan et les valeurs expérimentales plus faibles indiquées par Kiselev (3-15) (3-16) pour le Graphon et le graphite. Nous avons aussi examiné le cas du n-hexane, pour lequel on possède une valeur expérimentale récente de q_{st}° sur le Graphon, en extrapolant la courbe de la figure (2-2) relative aux valeurs de h_i du Graphon jusqu'au n-hexane, ce qui nous fournit la valeur de 115 ergs/cm².

Les valeurs de $\bar{U}$ utilisées pour les hydrocarbures aromatiques et cyclaniques sont de valeurs établies soit expérimentalement à partir d'isothermes d'adsorption soit à partir de modèles moléculaires.

Nous ne pouvons comparer $-\bar{Y}_a$ à q_{st}° que pour cinq hydrocarbures sur des noirs traités à très haute température comme le Graphon, dont trois sont des paraffines normales. Dans ces cinq cas, nous trouvons des valeurs de $-\bar{Y}_a$ bien en accord avec celles de q_{st}° , légèrement supérieures comme le laissait prévoir les relations (3.2) et (3.3) qui montrent que l'on peut s'attendre à trouver une différence $-\bar{Y}_a - q_{st}^\circ$ de l'ordre de 600 à 900 cal/mole pour une température de 20° C. Ainsi nous observons les différences suivantes :

Hydrocarbure (sur Graphon)	$-\bar{Y}_a - q_{st}^\circ$ (cal/mole)
nC ₆	800
nC ₇	900
nC ₈	500
benzène	470
cyclopentane	200

.../...

Etant donné les nombreuses hypothèses que nous avons faites pour relier φ_a à q_{st}° , les incertitudes sur les valeurs de σ et les erreurs de mesures de h_i° , ces résultats sont très bons et montrent ainsi que nos hypothèses sont acceptables.

Pour les paraffines normales on observe que $-\varphi_a$ varie linéairement en fonction de n pour le noir Sphéron et le noir Vulcan. L'accroissement de $-\varphi_a$ par groupement CH_2 est de l'ordre de 1.700 calories pour le Sphéron et de 2.100 calories pour le Vulcan. Pour le Graphon, on observe au-delà du n -octane un accroissement de $-\varphi_a$ qui n'est plus linéaire : le phénomène d'exaltation de h_i° du Graphon et du Graphite pour les paraffines normales à chaîne un peu longue se répercute évidemment sur les valeurs de $-\varphi_a$.

3.14.2 - Cas des gels de silice

L'application de la relation (3-13), soit :

$$-\varphi_a = 1,44 \sigma (h_i^\circ + h_L) \quad (3-13)$$

aux gels de silice soulève une difficulté nouvelle. En effet si les aires d'encombrement superficiel σ des hydrocarbures sur les noirs de carbone sont assez bien connues comme nous l'avons précédemment vu, elles sont par contre sujettes à de sérieuses indéterminations dans le cas de gels de silice.

Les molécules d'hydrocarbures occupent d'une manière générale une aire d'encombrement de surface plus grande sur les gels de silice que sur les noirs de carbone. (3-16, 3-17)

Cette incertitude sur les valeurs de σ à adopter sur les gels de silice amène corrélativement une imprécision importante sur les valeurs calculées de φ_a . C'est ainsi que pour le n -hexane, $-\varphi_a$ varie de 8.000 à 10.350 cal/mole quand on considère les valeurs de σ de $53,4 \text{ \AA}^2$, valeur

.../...

sur un noir de carbone non graphitisé, et de 71 Å^2 , valeur indiquée par Kiselev sur un gel de silice. Si on pouvait comparer γ_a à q_{st}° , l'imprécision pourrait être réduite, puisque nous avons vu que la différence de ces deux termes était de l'ordre de 1.000 cal/mole . Mais le gel de silice est un solide à surface hétérogène et on est amené à se demander ce que γ_a calculé par la relation (3-13) et q_{st}° représentent réellement dans ce cas.

3.14.2.1 - signification de γ_a calculé dans le cas des gels de silice

Les gels de silice présentent une surface non homogène tant géométriquement que chimiquement, ce qui pourrait être une des raisons de l'accroissement de σ des molécules adsorbées. Cette hétérogénéité doit aussi avoir une influence sur les valeurs de γ_a . En fait ce que l'on peut calculer à partir de h_1° ne sera qu'une valeur moyenne de l'énergie potentielle d'adsorption γ_a .

On ne sait malheureusement pas déterminer la valeur moyenne $\overline{q_{st}^\circ}$ pour la comparer à γ_a .

Cependant à partir de résultats expérimentaux de Kiselev (3-16) et d'un travail théorique de Ross & Olivier (3-18) nous avons pu montrer que l'on peut calculer $\overline{q_{st}^\circ}$ à partir de $q_{st}^\theta = 0,4$, chaleur d'adsorption pour un degré de recouvrement de $\theta = 0,4$.

A partir de ces résultats nous avons pu estimer les valeurs de σ des hydrocarbures sur nos gels de silice en montrant que ces valeurs sont environ de 16 % plus élevées que sur les noirs de carbone non graphitisés.

Des valeurs de h_1° et de σ , nous avons calculé les valeurs suivantes de γ_a :

.../...

	h_i°	$\bar{\mathcal{P}}_a$	E_L
n-hexane	52	9.000	7.600
n-heptane	51	10.000	8.700
n-hexadécane	50	19.800	-
benzène	95	11.100	8.150
α -méthylnaphtalène	90	19.150	15.500
cyclohexane	42	8.000	7.900
cyclopentane	46	6.900	6.800

- $\bar{\mathcal{P}}_a$ croît à peu près linéairement avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne, montrant un accroissement d'environ 1.070 calories par CH_2 .

Les valeurs de $-\bar{\mathcal{P}}_a$ pour le cyclohexane et le cyclopentane sont à peine supérieures à celles de leurs chaleurs de liquéfaction, E_L . Les chaleurs différentielles moyennes $\bar{q}_{st}^\circ$ de ces hydrocarbures doivent donc être inférieures à leurs chaleurs de liquéfaction. Ce résultat est en bon accord avec la forme de l'isotherme d'adsorption en phase vapeur que van Voorhis, Craig et Bartell (3-19) ont établie pour le cyclohexane sur un gel de silice : on observe bien une isotherme du type III de la classification de Brunauer, ce qui implique que la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à sa chaleur de liquéfaction.

CHAPITRE 3.2

Le calcul des énergies d'adsorption

3.12 - Travaux antérieurs

On trouve de bonnes revues d'ensemble sur la théorie des énergies d'interaction dans un article de MARGENAU (3-20) et dans divers livres (3-21, 3-22). Le calcul des énergies d'adsorption a fait l'objet d'études tant dans le cas du graphite que de celui de solides ioniques (3-16, 3-23 -3-29) en faisant intervenir les termes d'énergie d'attraction provenant des forces dites de dispersion de London (3-30) et en terme d'énergie de répulsion comme Lennard-Jones (3-31) et Born & Mayer (3-32) l'ont proposé.

3.22 - Énergie d'adsorption calculée et énergie d'adsorption déduite de la chaleur d'immersion

L'énergie d'adsorption que l'on peut calculer à partir des théories des forces d'interaction et que nous écrirons ϕ_a , est identique à l'énergie potentielle d'adsorption φ_a que nous avons déduite précédemment, soit :

$$-\varphi_a = 1,44 \sigma (h_1^* + h_2) \quad (3-13)$$

L'énergie d'adsorption ϕ_a représente la valeur minimum que prend la fonction $\phi_i(z)$ représentant l'énergie d'interaction entre un atome subissant l'adsorption et un solide limité par une surface plané, en fonction de la distance z séparant l'atome du plan superficiel du solide. Ce minimum a lieu pour une distance z_e qui est la distance d'équilibre d'adsorption.

$\phi_i(z)$ est représenté par une somme de termes :

$$\phi_i(z) = \phi_{dd}^c(z) + \phi_{dq}(z) + \phi_{qq}(z) + \phi_r(z) \quad (3-14)$$

.../...

Ces termes correspondent aux définitions suivantes :

$$\begin{aligned}
 \phi_{dd}(z) &= - C \sum \frac{(z)}{r^6} && \text{terme d'attraction dipole-dipole} \\
 \phi_{dq}(z) &= - D \sum \frac{(z)}{r^8} && \text{terme d'attraction dipole-quadrupole} \\
 \phi_{qq}(z) &= - E \sum \frac{(z)}{r^{10}} && \text{terme d'attraction quadrupole-quadrupole} \\
 \phi_2(z) &= - B \sum \frac{(z)}{r^{12}} && \text{terme de répulsion de Lennard-Jones}
 \end{aligned}$$

r est la distance séparant le centre de l'atome subissant l'adsorption et un quelconque des atomes formant le solide quand ce dernier n'est formé que d'un seul type d'atome, ce qui est le cas du graphite par exemple.

D , C et E sont des coefficients ne dépendant que des propriétés physiques fondamentales des atomes (énergie d'ionisation, polarisabilité). Nous avons utilisé pour ces coefficients, les expressions de London⁽³⁻³⁰⁾ pour C , de Heller⁽³⁻³³⁾ pour D et de Margenau⁽³⁻²⁰⁾ pour E .

Le coefficient de répulsion B n'est pas connu, mais il peut être éliminé dans $\phi_1(z)$ si on connaît z_e .

3.23 - Cas du graphite et des noirs de carbone

Les termes $\sum r^{-6}$, $\sum r^{-8}$, $\sum r^{-10}$ et $\sum r^{-12}$ ont été calculés par divers auteurs^(3-34,35,36) en supposant le cas de l'adsorption d'une molécule sur un cristal de graphite limité superficiellement par un plan correspondant à un feuillet graphitique. Nous avons refait ces calculs de manière à mettre en évidence l'influence de la distance d'écartement c des feuillets qui peut varier de 3,35 Å pour l'empilement parfait du graphite à 3,65 Å pour les noirs de carbone non graphitisés

.../...

et l'influence du diamètre L_a des feuillets graphitiques qui peut ne pas dépasser 25 Å pour les noirs de carbone.

Nous avons trouvé que pour un atome adsorbé se trouvant à la distance $z = 3,5$ Å de la surface d'un cristal graphitique, l'accroissement de la distance c de 3,35 à 3,65 Å ne diminue le terme $\sum r^{-6}$ que de 1 %, que le passage de l'empilement régulier des feuillets du graphite à l'empilement irrégulier ou turbostratique ne modifie pas sensiblement ce terme, de même que la réduction de l'extension des feuillets jusqu'à une valeur de 25 Å.

Par ailleurs, nous avons trouvé qu'il existait en coordonnées logarithmiques des relations linéaires entre $\sum r^{-6}$ et chacun des termes $\sum r^{-8}$, $\sum r^{-10}$ et $\sum r^{-12}$. Les valeurs de ces derniers termes sont alors facilement déterminées à partir des valeurs de $\sum r^{-6}$ qui ont été établies pour de nombreuses valeurs de z par Girifalco et Led (3-35)

3.23.1 - Calculs des énergies d'adsorption du néon, de l'argon et du krypton

Pour vérifier le calcul de ϕ_a sur le graphite, nous avons choisi le cas des gaz rares parce que l'on dispose d'une part de données précises sur les constantes physiques de ces atomes et d'autre part de valeurs expérimentales sérieuses de q_{st} , chaleur d'adsorption des toutes premières molécules adsorbées que l'on peut comparer à ϕ_a et à φ_a

Pour calculer ϕ_a , valeur du minimum de ϕ_1 , à partir de la relation (3-14), il faut connaître en dehors des termes en $\sum r^{-n}$ les valeurs des coefficients C, D, E et B. La valeur de B n'est pas connue, mais il est possible de l'éliminer si on connaît la valeur de z pour laquelle la fonction ϕ_1 présente son minimum, soit z_0 .

En effet les termes $\sum r^{-6}$, $\sum r^{-8}$ et $\sum r^{-10}$ présentent une variation en fonction de $\ln z$ qui peut être assimilée à un segment de droite pour des intervalles restreints de valeurs de z .

.../...

On peut alors écrire :

$$\phi_i = -C'z^{-c} - D'z^{-d} + B'z^{-b} \quad (3-15)$$

en ne tenant pas compte du terme $E \sum r^{-10}$ dont la contribution est, nous le verrons, très faible.

En écrivant que ϕ_i présente un minimum, ϕ_a , pour $z = z_e$, on trouve facilement que :

$$\phi_a = -(1 - c/b) C \frac{(z_e)^{-c}}{\sum r^{-c}} - (1 - d/b) D \frac{(z_e)^{-d}}{\sum r^{-d}} \quad (3-16)$$

Nous avons déterminé graphiquement les valeurs b, c et d autour d'une valeur de $z = 3,5 \text{ \AA}$, qui correspond à une distance raisonnable d'équilibre d'adsorption :

$$b = 9,9 \quad c = 3,84 \quad d = 5,94$$

On a donc :

$$\phi_a = -0,61 C \frac{(z_e)^{-c}}{\sum r^{-c}} - 0,4 D \frac{(z_e)^{-d}}{\sum r^{-d}} \quad (3-17)$$

La seule difficulté réside ici dans la connaissance de z_e , distance d'équilibre d'adsorption. Divers auteurs (3-16, 37, 38) ont montré que cette distance était plus petite que la somme du rayon de Van der Waals de l'atome adsorbé et du rayon de Van der Waals d'un atome de carbone.

Nous avons trouvé qu'une bonne estimation de z_e était donnée par la relation :

$$z_e = 1,7 + 0,89 r_g \text{ \AA} \quad (3-18)$$

où r_g est le rayon de Van der Waals de l'atome adsorbé et $1,7 \text{ \AA}$ représente la demi-épaisseur du feuillet graphitique.

On a alors les valeurs suivantes de z_e pour les gaz rares :

$$\text{néon} \quad z_e = 3,1 \text{ \AA}$$

$$\text{argon} \quad z_e = 3,4 \text{ \AA}$$

$$\text{krypton} \quad z_e = 3,5 \text{ \AA}$$

.../...

Pour calculer ϕ_a à partir de l'expression (3-17), il faut maintenant connaître les valeurs des coefficients C et D et celles des termes $\sum r^{-6}$ et $\sum r^{-8}$ pour $z = z_e$.

En utilisant pour C et D les expressions de London et de Heller, on a :

$$C = \frac{3}{2} \alpha_a \alpha_b \frac{\Delta_a \Delta_b}{\Delta_a + \Delta_b} \quad (3-19)$$

$$D = 0,988 \cdot 10^{-13} \alpha_a \alpha_b \left[\frac{\Delta_a}{2 \Delta_a + \Delta_b} + \frac{\Delta_b}{2 \Delta_b + \Delta_a} \right] \quad (3-20)$$

Dans ces expressions α_a et α_b sont respectivement les polarisabilités du gaz adsorbé et du carbone graphitique, Δ_a et Δ_b leurs énergies d'ionisation respectives.

On a les valeurs suivantes :

	α (cm ³)	Δ (kcal/mole)
Ne	$3,9 \cdot 10^{-25}$	568
A	16,3 -	400
K	24,6 -	350
C	9,37 -	260

En ce qui concerne le carbone, les valeurs sont celles qui ont été utilisées par divers auteurs : elles correspondent au carbone tel qu'il est engagé dans des liaisons tétravalentes comme dans les hydrocarbures saturés ou le diamant.

A l'aide de ces valeurs, nous trouvons les valeurs suivantes de ϕ_a (en calories/mole) :

	$-\phi_a$	$q_{st}^\circ + \frac{1}{2} RT$
Ne	453	880
A	1159	2460
K	1488	3200

.../...

Il faut comparer $-\phi_a$ à $q_{st}^\circ + \frac{1}{2} RT$ (adsorption non localisée d'un gaz monoatomique). Il apparaît que les valeurs de $-\phi_a$ que nous avons calculées sont environ deux fois plus petites que les valeurs que l'on peut déduire des chaleurs d'adsorption.

Nous avons recherché les origines possibles d'un tel écart. Une imprécision sur les valeurs de z_e ne pouvant expliquer cet écart, il faut admettre que c'est la valeur du coefficient C qui est à mettre en cause, la contribution des termes en $D \sum r^{-8}$ ne représentant que 10 % de la valeur de ϕ_a .

Il ne nous paraît pas que l'expression (3-19) de London puisse être mise en cause, mais que ce sont les valeurs de la polarisabilité et de l'énergie d'ionisation de l'atome de carbone qui ne sont pas sûres. En particulier la polarisabilité atomique du carbone engagé dans une structure graphitique ne doit pas être considérée comme égale à celle du carbone engagé dans une structure type diamant. A partir d'une méthode de calcul des polarisabilités moléculaires des molécules polyaromatiques à noyaux condensés établie par Schuyer, Blom et Van Krevelen (3-39), nous avons pu établir que la polarisabilité limite du carbone dans une structure graphitique devrait atteindre une valeur de $22 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, soit une valeur de plus de deux fois plus élevée que la valeur retenue dans les calculs précédents.

Dans ces conditions, pour retrouver des valeurs de ϕ_a compatibles avec q_{st}° pour le néon, l'argon et le krypton, nous avons admis simplement une valeur fictive de α du carbone de $20 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, en conservant une valeur de l'énergie d'ionisation de 260 kcal/mole. On trouve alors des valeurs de ϕ_a très raisonnables pour ces gaz rares.

3.23.2 - Cas des hydrocarbures paraffiniques

En prenant la valeur de 280 kcal/mole pour énergie d'ionisation moyenne des paraffines normales que nous avons utilisées pour les chaleurs d'immersion des noirs de carbone, nous établissons facilement l'expression

.../...

suivante de la chaleur d'adsorption :

$$\phi_a = A \alpha_b 10^{-28} \text{ cal/mole} \quad (3-21)$$

α_b étant la polarisabilité de la molécule et A un coefficient qui ne dépend que de z_e , distance d'équilibre d'adsorption des groupements CH_3 et CH_2 .

Le rayon de Van der Waals de ces groupements valant $2,2 \text{ \AA}$, la distance z_e vaut $3,67 \text{ \AA}$. Pour cette valeur de z_e , l'expression (3-21) prend une forme extrêmement simple :

$$- \phi_a = 100 \alpha_b 10^{-25} \text{ cal/mole} \quad (3-22)$$

Les valeurs de ϕ_a ainsi obtenues pour les paraffines normales sont en très bon accord avec les valeurs de φ_a que nous avons déduite des chaleurs d'immersion sur le Graphon (tableau 3-I)

	10^{25}	$-\phi_a$	$-\varphi_a$
nC_6H_{14}	118	11800(cal/mol)	12100
nC_7H_{16}	136,5	13650	14200
nC_8H_{18}	154,6	15460	15800
- CH_3	22,3	2230	-
- CH_2	18,3	1830	-
cyclopentane	91	9100	8800

L'accroissement de $-\phi_a$ par groupement CH_2 est de l'ordre de 1830 calories, ce qui correspond à une valeur un peu supérieure à celle que nous avons trouvée à partir de h_i° (cf paragraphe 3.14.1) sur le Spheron (1700 calories) et un peu inférieure à celle que nous avons trouvée sur le Vulcan (2.100 calories).

Pour le cyclopentane, au noyau plan où tous les groupements CH_2 sont donc à la même distance d'équilibre d'adsorption, l'accord est là aussi très satisfaisant entre ϕ_a et φ_a .

.../...

3.23.3 - Cas des hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques, comme le benzène ou le α -méthyl-naphtalène, doivent présenter une distance d'équilibre d'adsorption, z_e , plus petite que pour les paraffines normales, l'épisseur du ou des noyaux aromatiques devant être de l'ordre de celle d'un feuillet de graphite isolé. On peut donc supposer que le noyau du benzène, par exemple, adsorbé sur le feuillet extérieur d'un solide graphitique se trouve à une distance de ce feuillet voisine de celle qui existe entre deux feuillets dans le cas d'un empilement turbostatique, soit 3,44 Å :

En tenant compte des énergies d'ionisation de ces molécules et de leurs polarisabilité moyenne, on trouve les valeurs suivantes de ϕ_a :

	$-\phi_a$	graphon	$-\psi_a$ graphite
benzène	11.000	10.600	10.900
toluène	13.230	13.100	13.600
ethylbenzène	15.060	16.200	16.900
méthyl-naphtalène	19.900	20.650	20.850

Là encore, les valeurs de ϕ_a et de ψ_a sont en bon accord.

3.23.4 - Le calcul de h_i° à partir de ϕ_a - cas des paraffines normales

L'ensemble des résultats des calculs de ϕ_a des hydrocarbures sur le graphite est en accord raisonnable avec les valeurs de ψ_a déduites des chaleurs d'immersion par la relation (3-13) :

$$-\psi_a = 1,44 \sigma (h_i^\circ + h_L)$$

Si donc nous connaissons σ , nous pouvons calculer $h_i^\circ + h_L$ à partir des valeurs de ϕ_a . Ainsi pour une paraffine normale ayant n atomes de carbone, dont la polarisabilité est égale à :

$$\alpha_b = 2 \times 22,3 + (n-2) 18,3 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$22,3 \cdot 10^{-25}$ étant la polarisabilité d'un groupement CH_3 et $18,3 \cdot 10^{-25}$ celle d'un groupement CH_2 , nous avons :

$$-\phi_a = 4\,460 + (n-2) 1\,830 \text{ cal/mole} \quad (3-23)$$

soit

$$-\phi_a = 800 + 1830 \cdot n \text{ cal/mole}$$

Or l'aire d'encombrement superficiel σ de telles molécules sur un noir de carbone est donnée par la relation (3-11) :

$$\sigma = 6,29 n + 15,63 \text{ \AA}^2$$

Nous pouvons donc calculer $h_i^\circ + h_L$ en fonction de la longueur de la chaîne et donc h_i° connaissant par ailleurs h_L , l'enthalpie superficielle. Ces valeurs de h_i° calculé sont portées dans la figure (3-1), avec les courbes expérimentales que nous avons obtenues pour les divers carbones. La courbe théorique se situe entre celle du Sphéron et celle du Vulcain, en suivant une allure identique. Elle tend vers une valeur limite de h_i° qui est donnée par :

$$h_i^\circ + h_L = \frac{1\,830}{1,44 \cdot 6,29} = 202 \text{ ergs/cm}^2$$

Comme h_L tend vers 55 ergs/cm^2 pour une paraffine liquide à chaîne infiniment longue, on a :

$$h_i^\circ = 147 \text{ ergs/cm}^2$$

Cette courbe théorique qui montre des valeurs croissantes de h_i° des paraffines normales tendant vers une limite, ne permet pas d'expliquer la croissance de h_i° sur le graphite et le Graphon, croissance qui amène, rappelons-le, à des valeurs de 260 ergs/cm^2 par exemple pour le n-hexadécane avec le Graphon.

.../...

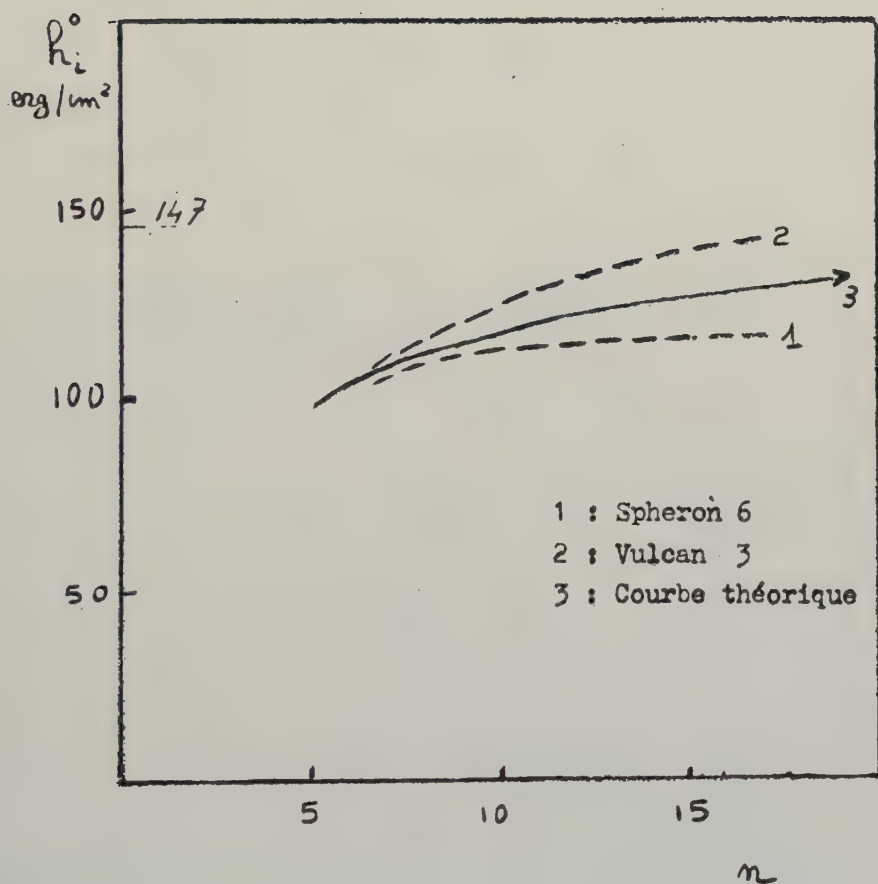


Fig. 3.1

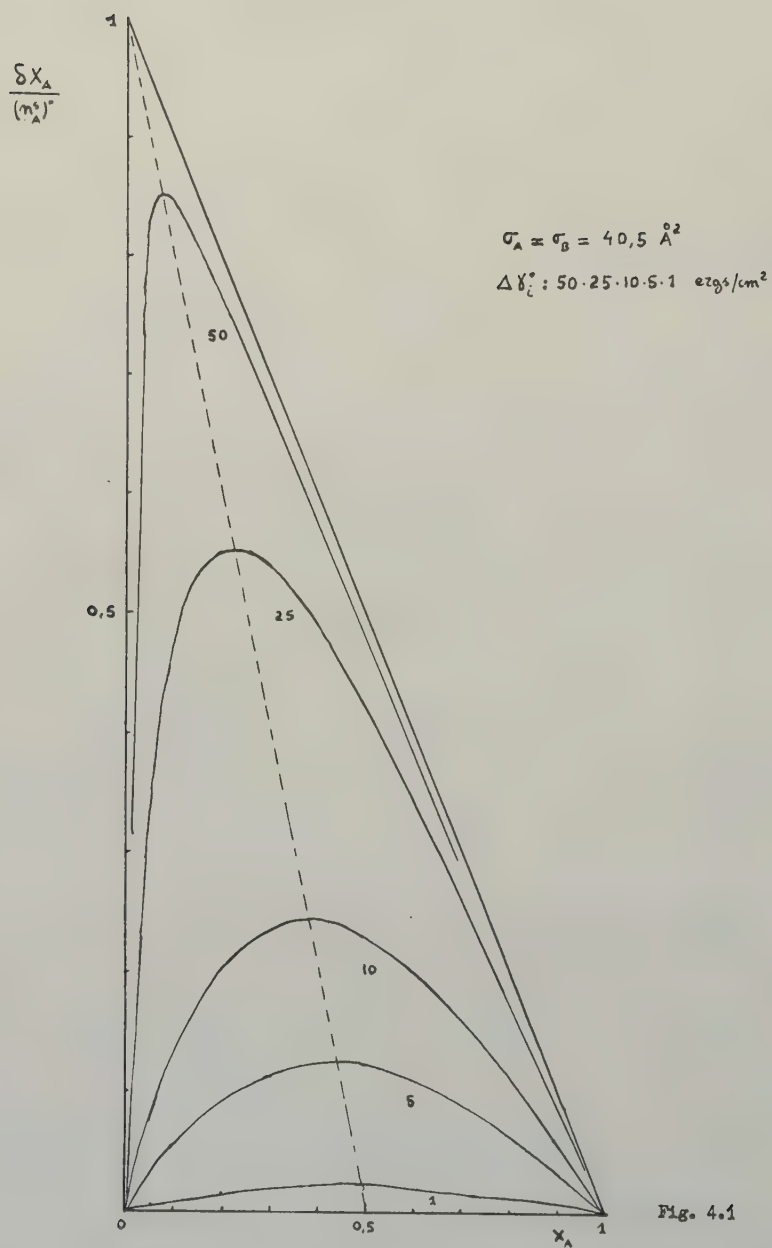


Fig. 4.1

Une explication possible de cette exaltation de h_i° pour les paraffines normales à longue chaîne réside à nos yeux dans le fait que sur un graphite ou sur un noir de carbone traité à très haute température solides dont la surface est particulièrement homogène, c'est-à-dire formée de plans de grande extension et avec peu d'accidents géométriques, les molécules de paraffines normales peuvent s'organiser d'une façon très régulière dans le film d'adsorption, avec un tassement très serré, ce qui est manifeste d'après les valeurs de σ qui ici sont inférieures aux valeurs que nous avons déduites du tassement au sein du liquide (cf. paragraphe 3.14.1 et références 3-15 et 3-16). Dans ces conditions, la simplification que nous avons adoptée (cf. § 3.13.2) en écrivant la relation (3-9)

$$-\gamma_a \gamma_m = h_L + h_i^\circ = h_L + h_i^\circ$$

n'est plus valable. L'enthalpie superficielle h_L , du liquide L' dont les molécules de la couche superficielle sont organisées de la même manière que dans le film interfacial d'adsorption ne peut plus être admise égale ou pratiquement égale à l'enthalpie superficielle h_L du liquide lui-même. Plus le tassement des molécules dans la couche superficielle du liquide

L' est élevé, plus h_L est petit et par conséquent, pour une valeur de γ_a donnée, plus h_i° sera grand d'après la relation (3-9). On observerait donc un excès de chaleur d'immersion dû au tassement important qui ne peut se produire que sur un produit carboné à surface très homogène. Cet excès de chaleur, très faible pour les paraffines à 6 ou 7 atomes de carbone devient de plus en plus important quand la chaîne s'allonge. Il atteint ainsi sa plus grande valeur dans le cas du n-hexadécane, paraffine normale la plus lourde encore liquide à 20° C. On est amené à penser que cet excès de chaleur pourrait être comparé à une sorte de chaleur de cristallisation, les molécules dans le film d'adsorption étant dans un état quasi solide, état où le tassement est plus élevé que dans le liquide, et cela d'autant plus nettement que le liquide est mis au contact du solide à une température plus proche de sa température de cristallisation. On assisterait peut être à un phénomène inverse de celui de la surfusion, analogue à l'effet de pré-cristallisation dans les liquides au voisinage de leur température de fusion comme Ubbelohde l'a mis en évidence par mesure de viscosité⁽³⁻⁴¹⁾.
.../...

Des phénomènes anormaux d'adsorption en phase vapeur, provoqués par des surfaces solides très homogènes, ont été signalés. C'est ainsi que Bonnetain, Duval et Letort (3-42) ont signalé une forme originale d'isotherme d'adsorption du méthane sur des solides présentant un seul type de surface plane et très homogène comme le graphite, adsorption où interviendraient des changements de phase dans les couches d'adsorption. Ces mêmes anomalies ont été observées par Singleton et Halsey sur le noir de carbone Graphon (3-43)

3.24 - Cas des gels de silice

Le calcul de l'énergie d'adsorption sur les gels de silice se heurte à de nombreuses difficultés pour les trois raisons principales suivantes : méconnaissance de la répartition des atomes ou groupements d'atomes dans les gels et en particulier à leur surface, difficulté de déduire les polarisabilités et les énergies de transition électronique des ions et groupements ioniques formant ces gels à partir de leurs indices de réfraction, existence d'un champ électrique superficiel provenant des dipôles $-OH$ de surface et provoquant une énergie d'adsorption supplémentaire.

L'étude de la structure atomique des gels de silice a fait l'objet d'assez nombreuses études, orientées souvent vers la structure superficielle, et dont nous signalons quelques-unes (3.93 à 3.100).

Si l'on veut calculer les termes géométriques $\sum r^{-n}$ nécessaires pour les calculs ultérieurs des énergies de dispersion de London, il faut adopter un modèle d'organisation du type quartz ou cristobalite ou du type tridymite. Mais la nouvelle difficulté qui surgit concerne alors les valeurs de polarisabilité α et de l'énergie de transition électronique Δ se rapportant aux ions Si, O et au groupement OH de surface. Si les polarisabilités des ions sont assez bien connues pour la silice et les silicates (3-52), les termes Δ sont beaucoup plus délicats à établir comme Mayer (3-53) l'a montré à propos des halogénures alcalins en faisant appel aux spectres d'absorption de ces solides dans l'ultraviolet. En ce qui concerne le champ électrique superficiel des gels de silice, provoqué par les groupements polaires OH de surface,

.../...

Kiselev et Poshkus⁽³⁻⁵⁴⁾ ont étudié un cas très particulier d'interaction électrostatique entre le moment quadrupolaire permanent de la molécule de benzène dû à la disposition particulière des électrons π dans les noyaux aromatiques et un dipole OH orienté perpendiculairement au plan du noyau. Le calcul montre une énergie d'interaction de l'ordre de 4 000 à 6 000 cal/mole. Cependant en dehors de ce cas particulier d'interaction dipôle OH permanent - quadrupole permanent, le champ électrique superficiel créé par ces dipôles OH doit provoquer, avec tous les hydrocarbures, une contribution d'énergie d'attraction, appelée énergie d'interaction d'induction, ϕ_I , provenant de la création de moments induits dans les molécules adsorbées par le champ électrostatique de surface.

Malgré l'impossibilité où nous nous sommes trouvés de faire des calculs valables de ϕ_a et de ϕ_I pour les hydrocarbures sur les gels de silices, nous avons pu exploiter nos résultats de mesures de chaleur d'immersion et de calculs de ψ_a , potentiel d'adsorption, pour confirmer l'hypothèse de Kiselev de l'interaction particulière de la molécule de benzène et pour mettre en évidence d'autre part une anomalie de comportement des paraffines normales.

3.24.1 - Energie d'interaction du benzène

Dans notre étude des potentiels d'adsorption ψ_a sur les noirs de carbone, nous avons trouvé que les valeurs de ψ_a pour le benzène et le cyclohexane étaient assez voisines (cf. § 3.14). Selon la valeur de l'aire d'encombrement superficiel du cyclohexane, nous trouvons les valeurs rappelées dans le tableau suivant :

	- ψ_a (cal/mole)	
	noir Graphon	gel de silice
benzène	10 600	11 100
cyclohexane	9 950 ($\sigma = 44 \text{ Å}^2$)	6 800 ($\sigma = 51 \text{ Å}^2$)
	11 700 ($\sigma = 52 \text{ Å}^2$)	8 000 ($\sigma = 60,5 \text{ Å}^2$)
différences :	+ 650 à - 1 100	+ 3 100 à + 4 300

.../...

Dans le cas du gel de silice, solide à surface peu homogène, le potentiel d'adsorption que l'on peut déduire de la chaleur d'immersion est une valeur moyenne que nous écrivons

Sur ce solide, nous trouvons une nette différence des valeurs de $-\bar{F}_a$ le benzène présentant un excès de 3.100 à 4.300 cal/mole. Cet excès d'énergie est loin de l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction dipôle OH-quadrupole permanent calculé par Kisselev et Poskus.

3.24.2 - Anomalie du comportement des paraffines normales

A partir des chaleurs d'immersion de gels de silice dans les paraffines normales, nous avons calculé les valeurs du potentiel moyen d'adsorption, $\bar{F}_a$ de ces molécules et mis en évidence sa variation linéaire avec le nombre n d'atomes de carbone de la chaîne paraffinique (cf. § 3.14.2.1). Cette droite a comme équation approximative

$$-\bar{F}_a = 2 \times 2\,350 + 1\,080 (n - 2) \text{ cal/mole} \quad (3-24)$$

D'autre part, à partir de résultats expérimentaux avec les paraffines normales en C_4 , C_6 , C_7 et C_8 , Kiselev (3-16) a proposé une loi de variation linéaire de la chaleur d'adsorption des paraffines normales sur les gels de silice pour un degré de recouvrement Θ égal à 0,5 :

$$q_{st}^{\Theta=0,5} = 1,5 + 1,23 n \text{ kcal/mole} \quad (3-25)$$

Pour mettre en évidence les contributions respectives des groupements CH_3 et CH_2 , nous écrivons cette relation sous la forme :

$$q_{st}^{\Theta=0,5} = 2 \times 1\,980 + 1\,230 (n - 2) \text{ cal/mole} \quad (3-26)$$

Or nous avons trouvé que les valeurs de $-\bar{F}_a$ étaient voisines des valeurs de q_{st} pour Θ égal à 0,4 à 0,5.

Nous pouvons donc comparer directement $-\bar{F}_a$ à $q_{st}^{\Theta=0,5}$

.../...

Malgré l'écart existant entre les deux droites (3-23) et (3-26), on peut mettre en évidence le point suivant : le rapport des contributions de CH_3 et CH_2 au potentiel d'adsorption $-\overline{\mathcal{P}}_a$, ou à $q_{st}^S = 0,5$, est nettement plus élevé que le rapport des polarisabilités de ces groupements. Ce dernier rapport vaut en effet :

$$\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} = 22,3/18,3 = 1,22 \quad (3-27)$$

tandis que d'après la relation de Kiselev on a un rapport de ces contributions égal à $1\,980/1\,230 = 1,61$ et qu'à partir de notre relation (3-24), ce rapport vaut $2\,350/1080 = 2,17$.

Malgré le manque de précision sur la valeur expérimentale du rapport des contributions des groupements CH_3 et CH_2 à l'énergie d'adsorption des paraffines normales sur les gels de silice, il apparaît que ce rapport reste supérieur au rapport des polarisabilités de ces groupements. Comme les contributions de ces groupements aux énergies d'interaction de dispersion et d'induction sont proportionnelles à leurs polarisabilités, il doit exister un autre type d'interaction qui a pour effet d'exalter la contribution des groupements CH_3 par rapport à celle des groupements CH_2 .

3.24.3 - Comparaison des gels de silice avec l'eau

Il est connu que la surface des xérogels de silice est couverte de groupements hydroxyles (groupes silanol) et de molécules d'eau adsorbées résiduelles. Brunauer, Kanro et Weise ⁽³⁻⁵⁵⁾ en 1956 ont montré que l'énergie superficielle d'une surface de silanol n'était que très peu supérieure à celle de l'eau. On peut donc s'attendre à ce que le comportement de l'eau soit peu différent de celui du gel de silice. Il se trouve que Jones et Ottewill ⁽³⁻⁵⁶⁾ ont calculé les chaleurs d'adsorption de quelques paraffines normales pour les premières molécules adsorbées sur l'eau à partir de mesures de variation de la tension superficielle de l'eau en fonction de la pression de vapeur de l'hydrocarbure au-dessus de la surface de l'eau.

A partir des résultats de ces auteurs, on trouve que la chaleur d'adsorption suit une loi linéaire d'équation approximative :

$$q_{st}^{\circ} = 2 \times 1\,500 + 750 (n - 2) \quad \text{cal/mole} \quad (3-28)$$

Pour obtenir les énergies d'adsorption - ϕ_a , nous avons déjà vu qu'il fallait admettre que la différence - $\phi_a - q_{st}^{\circ}$ était de l'ordre de 900 cal/mole. Le rapport de la contribution de CH_3 à celle de CH_2 vaut donc $1\,950/750 = 2,6$.

Nous trouvons bien encore ici une valeur du rapport nettement supérieure à 1,22 (rapport des polarisabilités). Même avec une différence - $\phi_a - q_{st}^{\circ}$ nulle, ce rapport resterait élevé ($1\,500/750 = 2$).

On assiste donc bien sur l'eau au même phénomène que celui que nous avons mis en évidence sur le gel de silice : les groupements CH_3 terminaux des paraffines normales subissent un excès d'énergie d'interaction sur les gels de silice et sur les molécules d'eau.

Cet excès d'énergie d'interaction subi par les groupements CH_3 par rapport aux groupements CH_2 différencie sous l'angle de l'enthalpie les noirs de carbone des gels de silice. Si les chaleurs d'immersion des gels de silice que nous avons étudiés diminuent quand la longueur des chaînes des paraffines normales augmente, c'est parce que les groupements CH_3 présentent une énergie d'interaction particulière sur ce type de solide.

B I B L I O G R A P H I E S

- 3-1 CHICHE P. - J. Chimie Physique, 59, 375, 1962
- 3-2 BEEBE R.A. et YOUNG G.C. - J. Phys. Chem., 58, 93, 1954
- 3-3 ROSS S. et OLIVIER J. - Advances in Chemistry Series, n° 33, American Chemical Society, Washington, 1961
- 3-4 HILL T.L. - J. Chem. Phys., 16, 181, 1948
- 3-5 KEMBALL C. - Proc. Royal. Soc. London, A, 187, 73, 1946
- 3-6 ROCARD M.J. - J. Phys. et Radium - 7, 733, 1933
- 3-7 PRIGOGINE I. et SARAGA L. - J. Chimie Phys., 49, 399, 1952
- 3-8 STEPHAN J. - Wied. Ann., 29, 655, 1896
- 3-9 FRENKEL J. "Kinetic Theorie of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1947
- 3-10 DAVIES J.T. et RIDEAL E.K. - "Interfacial Phenomena" Academic Press, Londres, 1961
- 3-11 DEFAY R. et PRIGOGINE I. - "Tension superficielle et adsorption" Desoer, Liège, 1951
- 3-12 KIRKWOOD J.G. et BUFF I.P. - J. Chem. Phys., 17, 338, 1949
- 3-13 HAUL R. - Zsch. Phys. Chem., B, 53, 331, 1943
- 3-14 ETT P.H. et BRUNAUER S. - J. Am. Chem. Soc., 59, 310, 1937
- 3-15 ISIRIKYAN A.A. et KISELEV A.V. - J. Phys. Chem., 65, 601, 1961
- 3-16 KISELEV A.V. - Second International Congress of Surface Activity Londres 11, 168/98, 1957
- 3-17 CARMAN P.C. et RAAL F.A. - Trans. Faraday soc., 49, 1463, 1953
- 3-18 ROSS S. et OLIVIER J.P. - J. Phys. Chem., 65, 608, 1961
- 3-19 VAN VOORHIS J.J., CRAIG R.G. et BARTELL F.E. - J. Phys. Chem., 61, 1513, 1957
- 3-20 MARGENAU H. - Reviews of Modern Phys., 11, 1, 1939
- 3-21 DARMOIS E. - "L'Etat Liquide de la Matière", Albin Michel, Paris, 1943
- 3-22 HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F. et BIRD R.B. - Molecular Theory of gases and Liquids - John Wiley, New-York, 1954
- 3-23 GIRIFALCO L.A. et GOOD R.J. - J. Phys. Chem., 61, 904, 1957
- 3-24 BARRER R.M. - Proc. Royal Soc., A 161, 476, 1937
- 3-25 KISELEV A.V. et POSHKUS D.P. - J. Chimie Physique URSS, 32, 2824, 1958

.../...

- 3-26 POLANYI M. et LONDON F. - Nature , 18, 1099, 1930
- 3-27 ORR W.J.C. - Trans. Faraday Soc., 35, 1247, 1939
- 3-28 DE BOER J.H. - Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936
- 3-29 DE BOER J.H. - Advances in Catalysis, vol. VIII, 18, 1956
- 3-30 LONDON F. - Z. Physik, 63, 245, 1930
- 3-31 LENHARD - JONES J.E. - Proc. Phys. Soc., 43, 461, 1931
- 3-32 BORN M. et MAYER J.E. - Z. Physik 75, 1, 1932
- 3-33 HELLER G. - J. Chem. Phys. 9, 154, 1941
- 3-34 CROWELL A.D. - J. Chem. Phys. 22, 1397, 1954
- 3-35 GIRIFALCO L.A. et LAD R.A. - J. Chem. Phys., 25, 693, 1956
- 3-36 AVGUL N.N., KISELEV A.V., LYGINE I.A. et POSHKUS D.P. - Izv. Akad. Nauk SSSR 7, 1196, 1959
- 3-37 CROWELL A.D. et YOUNG D.M. - Trans. Faraday Soc., 49, 1080, 1953
- 3-38 COULSON C.A. et DAVIES P.L. - Trans. Faraday Soc., 48, 777, 1952
- 3-39 SCHUYER J., BLOW V. et VAN KREVELEN D. W. - Trans. Faraday Soc., 49, 1391, 1953
- 3-40 SMITH F.T. - J. Chem. Phys., 34, 793, 1961
- 3-41 UBBELOHDE A.R. - Trans. Faraday Soc., 54, 1804 et 1811, 1958
56, 988, 1960
- 3-42 - BONNETAIN L., DUVAL X. et LETORT M. - C.R. Acad. Sci., 234, 1353, 1952
- 3-43 SINGLETON J.H. et HALEY G.D. - J. Phys. Chem., 58, 330, 1954
- 3-44 ILLER R.K. - The Colloid Chemistry of Silica and Silicates -
New York, 1955
- 3-45 BASTICK J. - Thèse, Nancy, 1958
Bull. Soc. Chim. de France, 437, 1953
Chim. et Ind., 78, 9, 1957
- 3-46 FRACHON de PRADEL A. et IMELIK B. - J. Chim. Phys., 56, 1, 1959
FRAISSARD J. et IMELIK B. - J. Chim. Phys., 59, 415, 1962
NACCACHE C. et IMELIK B. - Bull. Soc. Chim. de France, 553, 1961
- 3-47 STÖBER W. - Koll. Zeit., 145, 17, 1956
- 3-48 BELIKOVA Z.D., DJIGIT O.M., KISELEV A.V., UFTIK G.C. et
CHTCHERBAKOVA K.D., Zhurn. Fiz. Khim., 33 (11), 2624, 1959
- 3-49 KISELEV A.V. et LYGIN V.I. - Russian Chemical Reviews, 31, 175, 1962
- 3-50 WADE W.H., COLE H.D., MEYER D.E. et HACKERMAN N. - Advances in
Chemistry Series, n° 33, Am. Chem. Soc., 1961

- 3-51 WHALEN J.W. - Advances in Chemistry Series, n° 33, Am. Chem. Soc., 1961
- 3-52 FAJANS K. et KREIDL N. - J. Am. Ceramic Soc., 31, 105, 1948
- 3-53 FAYER J.E. - J. Chem. Phys., 1, 270, 1933
- 3-54 KISELEV A.V. et POSHKUS D.P. - C.R. Acad. Sc. URSS, 120, 834, 1958
- 3-55 BRUNAUER S., KANTRO D.L. et WEISE C.H. - Can. J. Chem. 34, 1483, 1956
- 3-56 JONES D.C. et OTTEWILL R.H. - J. Chem. Soc., p. 4076, 1955

QUATRIEME PARTIE

4. ADSORPTION SELECTIVE ET ENERGIE LIBRE D'IMMERSION

4.1. - Classement par adsorbabilité et énergie libre d'immersion

Si la chaleur d'immersion, telle qu'on peut la mesurer (cf. deuxième partie) ou la prévoir dans certains cas à partir des propriétés des molécules ou du solide adsorbant (cf. troisième partie), est bien reliée au classement par adsorbabilité pour des séries d'homologues, si en première approximation elle peut être un guide pour apprécier cette adsorbabilité et permettre ainsi de prévoir si tel mélange de composés peut être résolu par chromatographie et dans quel ordre on pourra en recueillir les constituants, il n'en reste pas moins que la chaleur d'immersion peut être à l'origine de grosses erreurs d'appréciation de l'adsorbabilité : rappelons par exemple le cas du benzène sur les noirs de carbone, dont la faible valeur de h_1^0 n'est pas en rapport avec son adsorbabilité élevée.

Nous avons déjà rappelé au début de la deuxième partie de ce travail (cf. § 2.1) que Bartell et Fu (4.1) avaient dès 1929 insisté sur le fait qu'il fallait prendre en considération l'énergie libre d'immersion qu'ils ont appelée tension d'adhésion et non la chaleur d'immersion pour expliquer le comportement des mélanges binaires sur le charbon actif.

4.11 - Définition et détermination de l'énergie libre d'immersion

Si on admet, par analogie avec un liquide, qu'un solide possède une tension superficielle, γ_S et qu'il existe entre un liquide et un solide une tension interfaciale, γ_{SL} , on peut écrire que dans l'immersion de 1 cm^2 de solide dans un liquide, on aura une variation d'énergie libre du système égale à :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_i^0 \quad (4-1)$$

On appellera γ_i^0 l'énergie libre d'immersion. Ce terme pourra être exprimé en erg/cm^2/...

Il existe un moyen de mesurer expérimentalement l'énergie libre d'immersion à partir d'une méthode de déplacement d'un liquide par un autre qui n'est pas miscible avec le premier, déplacement qui a lieu au sein d'une colonne remplie du solide en poudre tassée (4.2). Cette méthode est malheureusement très difficile à mener à bien expérimentalement (4.3). Nous pouvons cependant utiliser les résultats que Bartell a pu obtenir sur un noir de carbone et sur des silices (4.2).

Une méthode indirecte de détermination de χ_i° peut être déduite d'une théorie que Bangham a développée en 1937 (4.4) à partir des isothermes d'adsorption en phase gazeuse, méthode qui a été utilisée par Craig en 1947 (4.5 - 4.7).

4.12 - Comparaison avec l'adsorbabilité

L'examen des quelques valeurs de χ_i° ainsi déduites de la méthode de Bartell et de celle de Bangham montre d'assez grands écarts entre les deux méthodes, mais il ressort cependant un très bon parallélisme entre notre classement par adsorbabilité relative et le classement par valeurs de χ_i° . C'est ainsi par exemple que sur le graphite, le benzène et le toluène présentent des valeurs de χ_i° nettement supérieures à celles des paraffines normales, ce qui correspond bien à l'ordre d'adsorbabilité, ordre qui n'était pas respecté, nous l'avons dit, quand on considère les chaleurs d'immersion h_i° .

4.2. - Relation entre l'énergie libre d'immersion et les isothermes d'adsorption des mélanges binaires liquides

Nous venons de voir que c'est bien l'énergie libre d'immersion, χ_i° , qui règle la sélectivité d'adsorption des liquides vis-à-vis d'un solide.

Considérons deux composés liquides A et B miscibles en toute proportion, le composé A provoquant une énergie libre d'immersion d'un solide donné plus grande que celle que provoque le composé B, c'est-à-dire

.../...

que l'on a $\chi_i^{\circ}(A) > \chi_i^{\circ}(B)$. Le composé A possède alors une adsorbabilité plus grande que B. Ceci veut dire que l'isotherme d'adsorption apparente sur le solide présentera soit une forme en U, A apparaissant préférentiellement adsorbé dans tout le domaine de concentration du mélange, soit une forme en S montrant que le domaine de concentration où A est préférentiellement adsorbé est plus grand que celui de B (cf. § 1.21.1.). Cette adsorption préférentielle se manifeste, rappelons-le, par la variation de concentration des composants du mélange lors de l'immersion du solide.

Il est évident que ces variations de concentration des composants A et B du mélange lors de sa mise au contact du solide dépendent des variations des différents termes d'énergie libre du système : énergie libre d'immersion, énergie libre de mélange du liquide.

Nous allons donc chercher à relier les variations quantitatives des concentrations du mélange binaire aux énergies libres d'immersion des deux composants dans les cas où leurs variations d'énergie libre de mélange sont connues.

Cette relation est importante à connaître car elle permet de prévoir les quantités apparemment adsorbées par un solide à partir de son énergie libre d'immersion dans les composants purs du mélange et, vice versa, de déduire une fonction des énergies libres d'immersion à partir de l'isotherme d'adsorption apparente.

La recherche d'équations d'isothermes d'adsorption apparente a fait l'objet de quelques études assez récentes, mais qui, ont toujours abouti à des expressions faisant intervenir des termes théoriques qu'on ne sait pas relier directement à des données expérimentales indépendantes (4.8 - 4.12)

Nous avons alors repris la théorie de ces isothermes en faisant intervenir les termes d'énergie libre χ_i° .

.../...

4.21 - Théorie thermodynamique classique des isothermes d'adsorption apparente

Un certain nombre d'hypothèse de base doivent être retenues pour permettre l'étude quantitative de l'adsorption des mélanges binaires liquides sur un solide.

- 1 - Il y a adsorption simultanée des deux espèces de molécules
- 2 - L'adsorption est limitée à un film unimoléculaire de molécules
- 3 - Dans le film unimoléculaire mixte, comportant des molécules de A et de B, les propriétés des molécules de A (ou de B) restent les mêmes que dans le film unimoléculaire de A pur (ou de B pur) : mêmes valeurs des énergies d'adsorption par mole, mêmes valeurs des énergies libres d'immersion par cm^2 .

L'hypothèse 1 est justifiée par l'expérience. Nous avons déjà adopté l'hypothèse 2 (cf. § 3.14.1) dans notre théorie de la relation entre la chaleur d'immersion et la chaleur d'adsorption en phase gazeuse. La troisième hypothèse implique que les aires d'encombrement superficiel, σ_A et σ_B , ne sont pas modifiées par la présence de voisines d'espèces différentes, de même que les distances d'équilibre d'adsorption. Elle implique aussi que les énergies d'interaction latérales $A \longleftrightarrow B$ sont les mêmes que les énergies d'interaction latérales $A \longleftrightarrow A$ ou $B \longleftrightarrow B$.

Cette troisième hypothèse n'est sans doute valable que pour des molécules A et B de grandeur et de structure chimique très voisines.

Si on considère un mélange A + B, de composition X_A et X_B , mis en contact avec un gramme de solide, il y aura n_A^s molécules de A et n_B^s molécules de B adsorbées sur la surface du solide. Si $\gamma_{i(A)}^\circ$ et $\gamma_{i(B)}^\circ$, énergies libres d'immersion du solide dans A et B respectivement, sont égales, il est certain qu'aucun des composés A ou B ne tendra à déplacer spontanément l'autre à la surface du solide. Si le mélange liquide A + B se comporte

.../...

comme un mélange idéal et si le mélange des molécules A et B dans le film d'adsorption peut être considéré aussi comme un mélange idéal, la composition du film adsorbé, X_A^s et X_B^s , sera la même que la composition du mélange liquide :

$$X_A^s = X_A, \quad X_B^s = X_B$$

Si maintenant nous supposons que $\gamma_{i(A)}^\circ$ devienne plus grand que $\gamma_{i(B)}^\circ$, les molécules de A vont tendre à déplacer les molécules de B dans le film d'adsorption. Ce déplacement va amener une augmentation de concentration de A dans le film d'adsorption. Cette augmentation de concentration aura lieu jusqu'au moment où la diminution d'énergie libre dans l'interface solide/liquide sera égale à l'accroissement d'énergie libre provoquée par les différences de concentration entre la phase liquide et la phase adsorbée.

A l'équilibre, on a $X_A^s > X_A$. Ecrivons que cet équilibre est stable. Si on introduit dn_A molécules dans le film, on doit en faire sortir $dn_B = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} dn_A$. On provoque ainsi une augmentation d'énergie libre de mélange égale à :

$$dn_A kT \ln \frac{X_A^s}{X_A} - dn_B kT \ln \frac{X_B^s}{X_B} = dn_A kT \left[\ln \frac{X_A^s}{X_A} + \frac{A}{B} \ln \frac{X_B^s}{X_A^s} \right] \quad (4-2)$$

et une diminution d'énergie libre dans la phase adsorbée à l'interface égale à :

$$dn_A \sigma_A \gamma_{i(A)}^\circ - dn_B \sigma_B \gamma_{i(B)}^\circ = dn_A \sigma_A \left[\gamma_{i(A)}^\circ - \gamma_{i(B)}^\circ \right] \quad (4-3)$$

en supposant, pour simplifier en première analyse, que la phase liquide et la phase adsorbée se comportent comme des mélanges idéaux.

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\frac{kT}{\sigma_A} \ln \frac{X_A^s}{X_A} - \gamma_{i(A)}^\circ = \frac{kT}{\sigma_B} \ln \frac{X_B^s}{X_B} - \gamma_{i(B)}^\circ \quad (4-4)$$

.../...

En posant

$$\gamma_{i(A)} - \gamma_{i(B)} = \Delta \gamma_i \quad (4-5)$$

on peut écrire la relation (4-4) sous la forme :

$$\sigma_B \ln \frac{x_A^S}{x_A} - \sigma_A \ln \frac{x_B^S}{x_B} = \frac{\sigma_A \sigma_B \Delta \gamma_i}{kT} \quad (4-6)$$

Dans le cas plus général où la phase liquide et la phase adsorbée ne se comportent pas idéalement, il faut introduire les 4 coefficients d'activité f_A , f_B , f_A^S et f_B^S , selon la relation :

$$\sigma_B \ln \frac{f_A^S x_A^S}{f_A x_A} - \sigma_A \ln \frac{f_B^S x_B^S}{f_B x_B} = \frac{\sigma_A \sigma_B \Delta \gamma_i}{kT} \quad (4-7)$$

f_A et f_B sont les coefficients d'activité respectifs de A et de B dans la phase liquide, f_A^S et f_B^S dans la phase adsorbée.

Considérons le cas particulier de liquides A et B qui possèdent la même aire d'encombrement moléculaire, soit $\sigma_A = \sigma_B$.

Les relations (4-6) et (4-7) se simplifient :

$$\ln \frac{x_A^S}{x_A} - \ln \frac{x_B^S}{x_B} = \ln \frac{x_A^S}{x_A} \cdot \frac{1 - x_A}{1 - x_A^S} = \sigma_A \frac{\Delta \gamma_i}{kT} \quad (4-8)$$

et

$$\ln \frac{x_A^S}{x_A} \cdot \frac{1 - x_A}{1 - x_A^S} = \ln \frac{f_A f_B^S}{f_B f_A^S} + \sigma_A \frac{\Delta \gamma_i}{kT} \quad (4-9)$$

en posant :

$$\frac{f_A f_B^S}{f_B f_A^S} \exp. \sigma_A \frac{\Delta \gamma_i}{kT} = h \quad (4-10)$$

on peut écrire (4-8) et (4-9) sous la forme suivante :

$$\frac{x_A^S}{x_A} = \frac{h}{1 + (h - 1) x_A} \quad (4-11)$$

4.22 - Cas des molécules à même aire d'encombrement superficiel

Nous appellerons ΔX_A la variation de la fraction molaire de A lors de la mise au contact de N° moles de mélanges avec m grammes de solide :

$$\Delta X_A = \frac{N^\circ}{m} (X_A^\circ - X_A) \quad -4-12)$$

A partir de la relation (4-11) relative au cas particulier où $\sigma_A = \sigma_B$ on trouve les expressions suivantes des isothermes théoriques d'adsorption du mélange binaire :

$$n_A^s = (n_A^s)^\circ \frac{X_A}{1 + (\lambda - 1) X_A} \quad (4-13)$$

$$X_A = n_A^s \frac{X_A (1 - X_A) (\lambda - 1)}{1 + (\lambda - 1) X_A} \quad (4-14)$$

$$n_B^s = (n_A^s)^\circ - n_A^s \quad (4-15)$$

$(n_A^s)^\circ$ représente le nombre de molécules de A adsorbées par 1 gramme du solide pour $X_A = 1$.

4.22.1 - Etude des divers cas théoriques

Le coefficient λ fait intervenir 4 coefficients d'activité et le terme d'énergie libre $\Delta \gamma_i^\circ$

Nous avons étudié les cas suivants :

$f_A = f_B = f_A^s = f_B^s = 1$	mélange parfait en phase liquide et en phase adsorbée (fig. 4.1) ;
f_A et $f_B \neq 1$ et $f_A^s = f_B^s$	mélange non idéal en phase liquide, mais parfait en phase adsorbée,

avec a) $\Delta \gamma_i^\circ = 0$

b) $\Delta \gamma_i^\circ > 0$

.../...

4.22.2 - Applications aux résultats expérimentaux sur le couple cyclohexane-benzène

Bien que l'aire d'encombrement superficiel du cyclohexane sur les noirs de carbone ne soit pas connue avec certitude, elle reste suffisamment voisine de celle du benzène pour que l'on puisse appliquer les relations que nous avons établies dans le cas où $\sigma_A = \sigma_B$. Il en est de même dans le cas du gel de silice.

4.22.2.1 - cas des noirs de carbone

Nous avons déterminé des valeurs de δX_A sur le noir Sphéron 6 par la méthode d'analyse. En nourrissant la colonne de percolation, remplie de 1 gramme de noir, par un mélange cyclohexane-benzène où le benzène possède une fraction molaire X_A , on recueille n_B moles de cyclohexane pur. On trouve facilement que l'on a $\delta X_A = n_B X_A$.

Les résultats que nous avons obtenus sont en plein accord avec ceux que Kipling et ses collaborateurs (4.13, 14) ont établis sur le même noir de carbone par la méthode de contact. Nous avons alors utilisé les résultats des mesures que ces auteurs ont faites sur le noir Graphon et sur un graphite.

Le mélange benzène-cyclohexane possède un excès d'énergie libre de mélange bien connu^(4.15) et il est donc facile de tenir compte de f_A et f_B dans la valeur de Δ . Nous avons alors porté dans la figure 4.2 les variations de $\ln \Delta = \ln f_A / f_B = \ln f_B^s / f_A^s + \frac{\sigma_A \Delta X_A^s}{RT}$ en fonction de X_A et de X_A^s . Chacun des trois carbones présente une courbe nettement différente. Ces variations doivent provenir en partie d'une hétérogénéité de surface pouvant entraîner des valeurs de ΔX_i^s variables pour un solide donné et pour leur plus grande part du comportement non idéal de la phase adsorbée, comportement qui nous est totalement inconnu.

Cette étude nous a montré que l'examen approfondi des isothermes d'adsorption apparente du mélange benzène-cyclohexane met en évidence d'une façon remarquable les différences de comportement des solides carbonés étudiés.

.../...

4.22.2.2. - Cas des gels de silice

Nous avons déterminé par la méthode de percolation en analyse frontale les valeurs de δX_A du benzène dans le mélange sur le gel de silice GSJ. Les résultats de nos mesures sont les suivants :

X_A	$\delta X_A 10^3$	X_A^s	λ	$\ln \lambda' - \ln f_A/f_B$
0,108	1,16	0,488	12,4	2,09
0,2	1,24	0,728	10,7	2,05
0,343	1,27	0,883	14,4	2,49
0,55	0,99	0,972	26,7	3,32

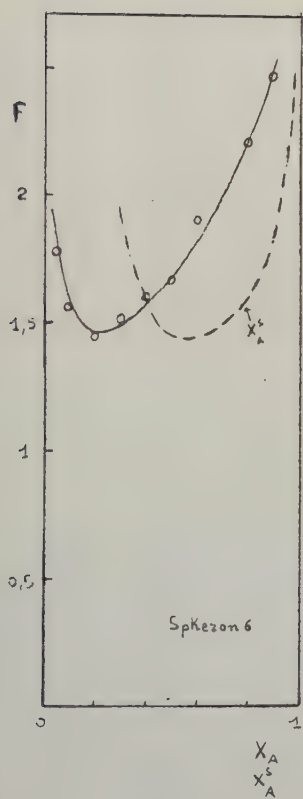
La figure 4.3 où est portée la variation de $\ln \lambda' - \ln f_A/f_B$ en fonction de X_A et de X_A^s montre l'analogie du comportement du gel de silice avec le noir de carbone Sphéron 6.

4.4 - CONCLUSION

Nous avons montré que le classement des hydrocarbures par adsorbabilité, tel que nous l'avons défini par le comportement des mélanges équimolaires par exemple, ou par chromatographie, est bien relié à l'énergie libre d'immersion que fournissent ces composés. Il est malheureusement difficile d'accéder aux valeurs de cette énergie libre d'immersion (mesures directes par pression capillaire, calculs par la relation de Bangham).

En cherchant alors à relier les différences d'énergie libre d'immersion provoquées par deux composés liquides aux quantités sélectivement adsorbées de celui d'entre eux qui fournit l'énergie libre d'immersion la plus élevée, nous avons développé des équations théoriques des isothermes d'adsorption apparente où interviennent les aires d'encombrement superficiel des molécules des deux composés, l'excès d'énergie libre du mélange des deux composés et l'excès d'énergie libre de leur mélange dans la phase adsorbée. L'étude du mélange cyclohexane-benzène sur des noirs de carbone et le gel de silice, où le benzène provoque des énergies libres d'immersion plus

.../...



$$F = \ln f_B^s / f_A^s + \frac{\sigma_A \Delta \gamma_i^0}{RT}$$

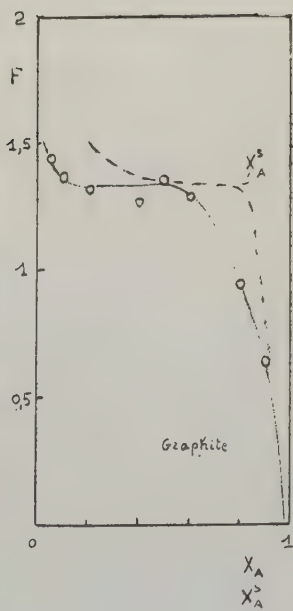
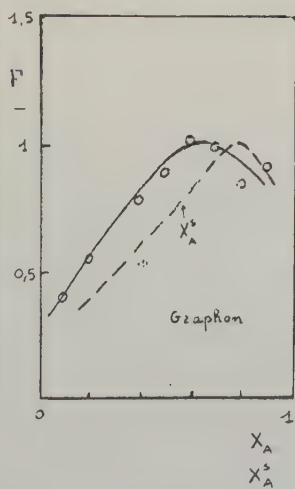


Fig 4.2

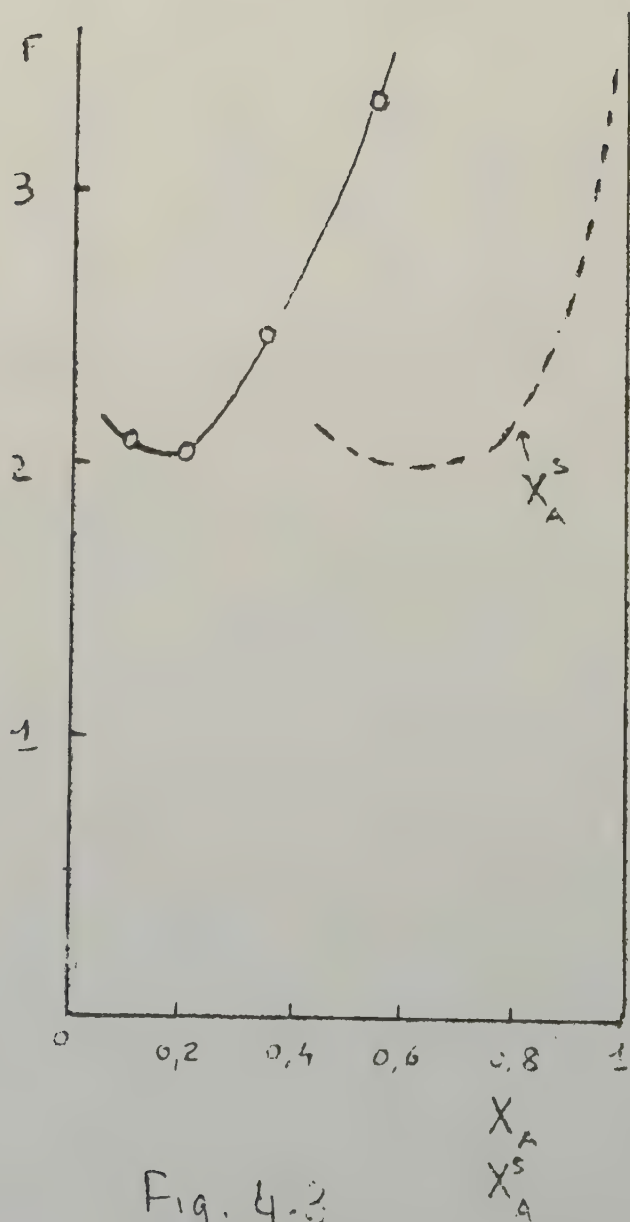


Fig. 4-2

élevées que ne le fait le cyclohexane, nous montre que si les isothermes manifestent bien toujours l'adsorption sélective du benzène, les différences d'allure de ces isothermes sont liées sans doute aux différences de comportement du mélange dans la phase adsorbée. Ces comportements sont voisins dans le cas du gel de silice et du noir Sphéron 6 qui est un noir relativement oxydé en surface ; ils sont très différents dans le cas du noir Graphon ou d'un graphite.

Ce comportement encore inconnu de la phase adsorbée empêche ainsi de prévoir avec certitude les isothermes d'adsorptionn apparente et donc les quantités sélectivement adsorbées du composé présentant la plus grande adsorbabilité. L'étude du comportement des mélanges binaires en phase adsorbée sur les solides (enthalpie, entropie et énergie libre de mélange) reste donc la clé de la prévision précise des quantités adsorbées sur les solides à partir des mélanges de liquides.

BIBLIOGRAPHIE

- 4.1. - BARTELL F.E. et FU Y.J. - J. Phys. Chem. 33, 1758, (1929)
- 4.2. - BARTELL F.E. et OSTERHOF H.J. - Ind. Engng. Chem. 19, 1277 (1927)
J. Phys. Chem. 37, 543, (1933)
- 4.3. - DELOLLIS N.J. - J. Phys. Chem., 56, 193, (1952)
- 4.4. - BANGHAM D.H. - Trans. Faraday Soc., 33, 805, (1937)
- 4.5. - BARTELL F.E. et BOWER J.E. - J. Colloid Sci., 7, 80, (1952)
- 4.6. - CRAIG R.G. - Thèse - Université de Michigan - (1954)
- 4.7. - VAN VOORHIS J.J., CRAIG R.G. et BARTELL F.E. - J. Phys. Chem., 61,
1513, (1957)
- 4.8. - KIPLING J.J. et TESTER D.A. - J. Chem. Soc., 4123, (1952)
- 4.9. - ELTON G.A.H. - J. Chem. Soc., 1955, (1952)
- 4.10. - ELTON G.A.H. - J. Chem. Soc., 3813, (1954)
- 4.11. - SCHA G. et NAGY L. - J. Chimie-Physique, 58, 149, (1961), (Conférence
faite le 1er juillet 1960 sous les auspices de la Société Chimique
de France et de la Société Chimie-Physique)
- 4.12. - DELIS G. et PATTERSON D. - J. Phys. Chem., 64, 1827, (1961)
- 4.13. - BLACKBURN A., KIPLING J.J. et TESTER D.A. - J. Chem. Soc., 2373 (1957)
- 4.14. - GASSER C.G. et KIPLING J.J. - Proc. Fourth Conference on Carbon,
55, (1960)
- 4.15. - ROWLINSON S.S. - "Liquids and liquid mixtures" Londres (1959)
Butterworth,

CONCLUSIONS GENERALES

I - Nous avons étudié le comportement de mélanges binaires d'hydrocarbures liquides quand on les met en présence de gels de silice ou de noirs de carbone dans des conditions différentes : simple contact avec le solide, percolation à travers un lit du solide en poudre selon les méthodes de chromatographie par analyse frontale, par déplacement et par élution.

En posant que celui des deux composés du mélange liquide qui possède l'adsorbabilité relative la plus forte est le composé dont la concentration diminue au sein du liquide surnageant lors du simple contact avec le solide quand le mélange initial est équimoléculaire, et que, dans le cas de la percolation du mélange équimoléculaire, c'est le composé le plus adsorbable qui reste le dernier dans la colonne de chromatographie, nous avons trouvé :

- 1) que pour un mélange binaire donné, le composé qui possède la plus forte adsorbabilité relative vis-à-vis d'un solide reste le même pour les quatre méthodes d'appréciation de l'adsorbabilité que nous avons utilisées ;
- 2) que la méthode par analyse frontale est la plus sensible pour mettre en évidence les différences d'adsorbabilité relative ;
- 3) qu'en étudiant le comportement d'un ensemble de quelques douze hydrocarbures, on pouvait obtenir un classement univoque de ces hydrocarbures en fonction de leur adsorbabilité relative vis-à-vis d'un solide donné en faisant appel à l'une ou l'autre de ces méthodes ;
- 4) que les classements par adsorbabilité relative sont nettement différents selon que l'on a affaire aux gels de silice ou aux noirs de carbone ;

.../...

- 5) que ces classements ne sont pas différents selon les divers gels de silice que nous avons utilisés ;
- 6) que ces classements obtenus avec trois noirs de carbone montrent une légère différence dans le cas d'un noir très graphitisé qui provoque un accroissement de l'adsorbabilité relative de l'hexadécane normal ;
- 7) que quelques règles peuvent être déduites de ces classements sur les relations entre adsorbabilité et structure des molécules : ainsi l'adsorbabilité d'une série d'homologues $R-(CH_2)_n-CH_3$, où R est un radical organique, diminue quand n augmente dans le cas des gels de silice, alors que l'inverse a lieu avec les noirs de carbone.

II - Nous avons utilisé le calorimètre de Calvet pour les mesures de la chaleur d'immersion des gels de silice et noirs de carbone dans les hydrocarbures étudiés du point de vue de leur adsorbabilité. Pour ce faire, nous avons mis au point un modèle d'ampoule de mesure, facile à mettre en oeuvre tant pour le prétraitement de désorption du solide que pour son immersion dans le liquide. Nous avons montré que la précision de la mesure calorimétrique était de l'ordre de 1/100 à 2/100, ce qui, compte tenu des erreurs sur la mesure des surfaces spécifiques entraîne une erreur de l'ordre de 3/100 à 4/100 sur les valeurs de la chaleur d'immersion ramenée à l'unité de surface du solide, h_1^0

En nous limitant à l'étude de deux des gels de silices utilisés dans la première partie de ce travail, nous avons trouvé que si la surface spécifique de ces gels subissait une variation d'environ 20 % en faisant varier la température du prétraitement de dégazage entre 100 et 150°C, leur chaleur d'immersion dans le benzène ne subissait pas de modifications dépassant la valeur des erreurs sur les mesures.

En conservant tant pour les gels de silice que pour les noirs de carbone des conditions de prétraitement de désorption fixé à 150°C sous un vide de 1/100 millimètre de mercure pendant deux heures, nous avons opéré une quarantaine de déterminations avec les trois noirs de carbone étudiés plus haut,

.../...

auxquels nous avons joint une poudre de graphite qui est un solide dont la structure est bien mieux connue que celle des noirs de carbone, et une dizaine de déterminations avec les deux gels de silice retenus ci-dessus.

L'examen des valeurs des chaleurs d'immersion que nous avons ainsi déterminées nous a amené aux constatations suivantes :

- 1) avec les gels de silice on observe un certain parallélisme entre le classement des hydrocarbures par adsorbabilité relative et le classement par chaleur d'immersion : les carbures aromatiques plus adsorbables que les carbones saturés provoquent bien les chaleurs d'immersion les plus élevées ; quand la longueur de la chaîne des paraffines augmente on assiste à une diminution corrélative de l'adsorbabilité et des chaleurs d'immersion ;
- 2) toujours avec les gels de silice, il apparaît cependant des exceptions notables à ce parallélisme : ainsi le cyclohexane provoque une chaleur d'immersion relativement plus faible que ne l'aurait laissé prévoir son adsorbabilité par rapport aux paraffines normales ;
- 3) sur les noirs de carbone, on observe un comportement particulier du noir Graphon et du graphite en poudre vis-à-vis des paraffines normales à chaîne longue comme le n-hexadécane : la chaleur d'immersion croît de plus en plus rapidement quand la chaîne s'allonge alors qu'avec les noirs Sphéron et Vulcan elle augmente en paraissant tendre vers une limite ;
- 4) avec les noirs de carbone, il apparaît un certain parallélisme entre adsorbabilité relative et chaleur d'immersion, mais avec des accidents notables, comme pour le benzène dont l'adsorbabilité sur le noir Graphon par exemple est nettement supérieure à celle de l'heptane normale alors que la chaleur d'immersion qu'il provoque est plus faible ;
- 5) les chaleurs d'immersion dans les hydrocarbures sont significativement plus élevées pour les noirs de carbone que pour les gels de silice.

.../...

En conclusion, nous avons donc trouvé que la chaleur d'immersion, h_i^0 , n'est pas une propriété physique qui permet de chiffrer en toute rigueur l'adsorbabilité relative des hydrocarbures liquides sur les gels de silice et les noirs de carbone. Il existe cependant des relations certaines entre l'adsorbabilité relative et la chaleur d'immersion pour l'ensemble des hydrocarbures d'une même famille, comme la série des paraffines normales.

III - Comme nous avons trouvé que la chaleur d'immersion, h_i^0 , varie de façon régulière, en croissant pour les noirs de carbone et en diminuant pour les gels de silice, en fonction de la longueur de la chaîne (ou du nombre d'atomes de carbone) dans le cas des paraffines normales, nous avons cherché à relier la chaleur d'immersion à la structure de ces molécules. La chaleur d'immersion faisant intervenir bien évidemment l'interaction entre le solide et les molécules du liquide qui se trouvent à son contact, nous avons cherché à établir une relation entre la chaleur d'immersion et cette énergie d'interaction qui se manifeste par ailleurs par le phénomène mieux connu de la chaleur d'adsorption des molécules en phase gazeuse.

Nous avons admis les hypothèses suivantes :

- 1) l'adsorption à l'interface liquide-solide est pratiquement limitée à un film unimoléculaire de molécules adsorbées ;
- 2) les molécules adsorbées dans le film unimoléculaire à l'interface solide-liquide présentent une aire d'encombrement superficiel égale à celle qui a lieu au moment de la complétion du film unimoléculaire d'adsorption en phase vapeur ;
- 3) l'orientation des molécules dans le film unimoléculaire adsorbé à l'interface solide-liquide est la même que celle qui a lieu dans l'adsorption d'une molécule isolée ;
- 4) la distance d'équilibre d'adsorption des molécules dans le film unimoléculaire adsorbé à l'interface solide-liquide est la même que celle qui a lieu dans l'adsorption d'une molécule isolée.

.../...

Nous avons pu alors établir une relation nouvelle :

$$-\varphi_a \nu_m = h_L + h_i^0$$

où φ_a représente l'énergie d'adsorption, ν_m le nombre de moles adsorbées par cm^2 de film unimoléculaire d'adsorption et h_L l'enthalpie superficielle du liquide d'immersion dont l'organisation des molécules à la surface serait la même que celle qui se trouve dans le film unimoléculaire d'adsorption.

Nous avons alors étudié les relations qui devaient exister entre cette enthalpie superficielle h_L , et l'enthalpie superficielle h_L du liquide normal. Nous avons établi ces relations pour des molécules ayant une forme sphérique, une forme allongée comme c'est le cas des paraffines normales et une forme plate comme c'est le cas des molécules aromatiques. Ces relations nous ont montré que dans les deux derniers cas, il y avait moins de 10 % d'écart entre h_L et h_L . Il était donc possible de calculer l'énergie d'adsorption φ_a à partir des chaleurs d'immersion selon la relation:

$$-\varphi_a = \frac{h_i^0 + h_L}{\nu_m}$$

Les énergies d'adsorption φ_a ne sont pas connues directement par l'expérience. Nous avons alors montré comment on pouvait relier φ_a à q_{st}^0 : la chaleur différentielle d'adsorption déterminée expérimentalement pour les toutes premières molécules venant s'adsorber, en phase gazeuse, sur un solide à surface très homogène, comme cela est le cas pour le noir de carbone Graphon. Nous avons montré aussi comment, dans le cas d'un solide à surface hétérogène comme les gels de silice, on pouvait relier φ_a à la chaleur différentielle d'adsorption $q_{st}^0 = 0,4$ déterminé expérimentalement pour un degré de recouvrement de la surface de 0,4.

A partir des valeurs de φ_a déduites de nos chaleurs d'immersion, nous avons trouvé de très bons accords avec les valeurs que nous avons pu déduire des quelques valeurs expérimentales de q_{st}^0 et de $q_{st}^0 = 0,4$ qui ont été indiquées

.../...

dans la littérature pour des noirs de carbone et des gels de silice. Nous avons ainsi montré que la chaleur d'immersion permet de calculer avec une approximation raisonnable les énergies d'adsorption φ_a d'une molécule venant s'adsorber seule sur le solide.

L'énergie d'adsorption φ_a peut être calculée par ailleurs dans des cas très simples à partir des forces d'interaction entre atomes, telles que les forces de dispersion de London. Nous avons cherché alors s'il était possible de calculer ainsi φ_a pour les noirs de carbone et les gels de silice afin de les comparer aux énergies d'adsorption déduites des chaleurs d'immersion.

En assimilant en premier lieu les noirs de carbone à des cristallites de graphite, nous avons calculé les divers termes géométriques intervenant dans les interactions dipole-dipole, dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole et montré que le passage de la structure graphitique parfaite à la structure turbostatique ne modifiait pratiquement pas ces termes, de même que les variations d'extension des feuillets graphitiques, tout au moins tant que cette extension n'était pas inférieure à $25 \text{ \AA}$. Nous avons alors établi des graphiques simples donnant les valeurs de ces termes en fonction de la distance séparant la molécule subissant l'adsorption et la surface du solide.

Pour vérifier alors les calculs de φ_a sur les noirs de carbone, nous avons choisi le cas des gaz rares néon, argon et krypton pour lesquels on dispose de valeurs expérimentales sérieuses de q_{st}^0 .

En conservant pour le carbone les constantes de polarisabilité et d'énergie d'ionisation qui ont toujours été utilisées dans la littérature pour faire de tels calculs, nous avons trouvé des valeurs de φ_a qui sont environ deux fois plus petites que les valeurs déduites de q_{st}^0 expérimental. Nous avons fait alors une étude critique de la relation fondamentale de London donnant l'énergie d'interaction entre deux atomes. Cette étude nous a montré que cette relation n'était sans doute pas à mettre en cause, mais que l'écart du simple au double doit provenir des valeurs retenues pour la polarisabilité et l'énergie d'ionisation de l'atome de carbone. Ces valeurs sont en effet celles de l'atome de carbone engagé dans des structures du type diamant. Nous avons montré que le

.../...

carbone engagé dans des structures du type polyaromatique à noyaux condensés possédait en fait une polarisabilité moyenne qui était plus de deux fois plus élevée que la valeur de la polarisabilité retenue, ce qui pouvait déjà expliquer les écarts observés.

Nous avons alors admis une relation empirique permettant de retrouver des valeurs de Ψ_a raisonnables pour les gaz rares, relation que nous avons étendue au cas des hydrocarbures saturés et à celui des hydrocarbures aromatiques.

Pour les paraffines normales en prenant une distance d'équilibre d'adsorption de $3,65 \text{ \AA}$, cette relation prend une forme très simple :

$$-\Psi_a = 100 \alpha_p \cdot 10^{25} \text{ cal/mole}$$

α_p étant la polarisabilité moyenne de la molécule adsorbée.

Les valeurs de Ψ_a ainsi calculées sont en très bon accord avec celles que nous avons déduites de h_i^0 . Nous avons alors montré que les valeurs de h_i^0 que l'on pouvait à l'inverse déduire des valeurs ainsi calculées de Ψ_a variaient en fonction de la longueur de la chaîne selon une courbe se situant entre la courbe expérimentale établie avec le Sphéron 6 et celle qui correspond au Vulcan 3, en tendant bien vers une valeur asymptotique. Cependant cette variation n'étant pas du tout celle que nous avons observée dans ^{le cas} du noir Graphon et du graphite, où au contraire la chaleur d'immersion expérimentale croissait selon une allure exponentielle en fonction de la longueur de la chaîne, nous avons proposé une hypothèse sur l'origine de cet excès de chaleur d'immersion en admettant qu'il s'agissait d'une sorte de chaleur de cristallisation dans le film d'adsorption où le tassement des molécules peut devenir très serré à cause de l'homogénéité de la surface du noir.

Pour les hydrocarbures aromatiques, nous avons tenté de montrer comment pouvait intervenir la grande anisotropie de la polarisabilité d'une molécule comme le benzène dans le calcul de Ψ_a , en calculant une polarisabilité pondérée qui s'est révélée inférieure à la polarisabilité moyenne de la molécule. Cette polarisabilité pondérée amène à des valeurs de Ψ_a trop faibles. Nous avons alors

.../...

continué à calculer φ_a en utilisant la polarisabilité moyenne de la molécule à l'aide de l'expression :

$$-\varphi_a = 107 \alpha_e 10^{25} \text{ cal/mole}$$

où la distance d'équilibre d'adsorption a été choisie égale à $3,45 \text{ \AA}$

Les valeurs de φ_a ainsi calculées sont, comme dans le cas des paraffines normales, en bon accord avec les valeurs déduites des chaleurs d'immersion.

En voulant étendre ces calculs d'énergie d'interaction que nous avons développés pour le graphite au cas des gels de silice, nous nous sommes heurtés à de très grosses difficultés dues à la méconnaissance de la structure atomique de ces gels en particulier à leur surface, à celle des polarisabilités et des énergies de transition électronique des atomes et des ions et enfin à l'existence d'un champ électrique superficiel permanent.

Nous avons alors seulement pu montrer que l'on pouvait calculer, à partir des chaleurs d'immersion que nous avons mesurées, l'excès d'énergie d'interaction du benzène sur celle du cyclohexane, excès qui est dû à l'interaction entre le quadrupole du benzène et le champ électrique superficiel permanent du gel. Nous avons mis aussi en évidence que les groupements CH_3 terminaux des paraffines normales provoquaient une contribution anormalement élevée à l'énergie d'interaction de ces molécules et qu'il devait exister un type particulier d'interaction supplémentaire pour ces groupements terminaux, interaction supplémentaire qui n'existerait pas pour les groupements méthylènes CH_2 . Cet excès d'énergie d'interaction explique la décroissance de h_1^0 des paraffines normales sur les gels de silice quand la longueur de leur chaîne s'accroît. Nous avons montré l'existence de ce même type de comportement des paraffines normales lors de leur adsorption à la surface de l'eau liquide, ce qui laisse supposer que la surface des gels de silice a des propriétés assez voisines de celle de l'eau liquide.

.../...

IV - Après avoir défini le terme d'énergie libre d'immersion, χ_i^0 , nous avons montré que certaines anomalies entre le classement par adsorbabilité relative et les chaleurs d'immersion étaient bien moins apparentes si on comparait les adsorbabilités relatives et les énergies libres d'immersion. Nous basant sur l'analogie de comportement de l'eau liquide et des gels de silice sous l'angle des énergies d'adsorption, nous avons montré qu'on pouvait déduire une énergie libre d'immersion des gels de silice dans un hydrocarbure à partir de la tension interfaciale entre l'eau liquide et cet hydrocarbure. Nous avons alors trouvé un remarquable accord entre le classement par adsorbabilité relative sur les gels de silice et cette valeur de l'énergie libre d'immersion, tant pour des séries d'homologues, comme les paraffines normales, que pour des hydrocarbures de familles différentes.

Ayant ainsi montré que c'est bien l'énergie libre d'immersion qui règle la sélectivité d'adsorption des liquides vis-à-vis d'un solide, nous avons alors cherché à relier les variations quantitatives des concentrations d'un composant d'un mélange binaire lors de sa mise au contact d'un solide, c'est-à-dire son isotherme d'adsorption apparente, aux énergies libres d'immersion des deux composants du mélange. A partir d'un raisonnement thermodynamique simple basé sur l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase liquide, nous avons trouvé la relation générale suivante :

$$\sigma_A \ln \frac{b_A^* x_A^*}{b_A x_A} - \sigma_B \ln \frac{b_B^* x_B^*}{b_B x_B} = \sigma_A \sigma_B \frac{\chi_{i(A)}^0 - \chi_{i(B)}^0}{RT}$$

La signification des divers symboles est indiquée dans la quatrième partie de notre travail. Nous avons montré comment, dans le cas simple où les aires d'encombrement superficiel σ_A et σ_B étaient égales, les isothermes d'adsorption apparente se modifiaient en fonction de la différence des énergies libres d'immersion $\chi_{i(A)}^0 - \chi_{i(B)}^0$ et en fonction des coefficients d'activité b_A et b_B des composants A et B dans leur mélange liquide.

.../...

Nous avons ainsi montré le passage des isothermes en U aux isothermes en S, quand on considère un mélange liquide idéal ou non.

Nous avons appliqué cette relation aux résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges de benzène et de cyclohexane, molécules pour lesquelles les aires d'encombrement superficiel sont assez voisines pour être considérées en première approximation comme égales entre elles. Nous avons étudié expérimentalement ces mélanges sur le noir Sphéron 6 et sur un gel de silice. En utilisant par ailleurs les résultats expérimentaux d'un auteur sur ces mêmes mélanges vis-à-vis des noirs Graphon et d'un graphite nous avons obtenu les résultats suivants.

Tant sur les noirs de carbone que sur le gel de silice, les isothermes d'adsorption apparente manifestent bien l'adsorption sélective du benzène, dont l'énergie libre d'immersion est, nous l'avons montré, supérieure à celle du cyclohexane tant vis-à-vis des noirs que des gels de silice.

Ces isothermes d'adsorption apparente ont cependant des allures différentes selon les solides étudiés. Leur étude à l'aide de notre relation théorique montrent que ces différences d'allures peuvent s'expliquer en partie par la non homogénéité énergétique de la surface de ces solides, sauf sans doute dans le cas du Graphon et du graphite, et en partie par le terme d'excès d'énergie libre de mélange dans la phase adsorbée elle-même. Cet excès d'énergie libre de mélange dans la phase adsorbée, auquel correspond l'intervention des coefficients d'activité f_A^s et f_B^s dans la phase adsorbée, est encore inconnu et reste la clé de la prévision précise des quantités sélectivement adsorbées sur les solides à partir des mélanges de liquides.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"PROPRIETES CATALYTIQUES DES CARBONES."

Vu et approuvé :

Paris, le 27 MAI

1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris,**

Jean ROCHE

